

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE FRITAS CERÂMICAS A PARTIR DE RESÍDUO
REFRATÁRIO PROVENIENTE DO SETOR METALÚRGICO**

ELAINE CRISTINA DE SOUZA NEVES SERPA

Florianópolis (SC), julho de 2007.
ELAINE CRISTINA DE SOUZA NEVES SERPA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Catarina.

PROF. DR. HUMBERTO GRACHER RIELLA
Orientador - EQA/UFSC

PROF. DR. AGENOR FURIGO
Coordenador do Curso de Pós-graduação em Engenharia Química

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella (EQA – UFSC)

Prof. Dr. Humberto Jorge José (EQA – UFSC)

Profa. Dra. Cláudia Terezinha Kniess (SENAI/SC)

Prof. Dr. Elídio Angioletto (UNESC)

Florianópolis (SC), julho de 2007.

Dedico esta dissertação a alguém muito especial,
meu marido, JULIANO SERPA.

“Sem sonhos, as perdas se tornam insuportáveis, as pedras do caminho se tornam montanhas, os fracassos se transformam em golpes fatais.

Mas, se você tiver grandes sonhos... seus erros produzirão crescimento, seus desafios produzirão oportunidades, seus medos produzirão coragem.

Por isso, meu ardente desejo é que você
NUNCA DESISTA DE SEUS SONHOS”.

(Augusto Cury)

Meus agradecimentos:

À Deus pela força, amor e proteção incondicional.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização do meu trabalho, mas em especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Humberto Gracher Riella, por acreditar em mim e ter me dado a oportunidade de crescer pessoal e profissionalmente, pelo incentivo e apoio.

À minha querida amiga Dra. Cláudia Terezinha Kniess, que me faz lembrar Fernando Pessoa: “O valor das coisas, não está no tempo que as coisas duram, mas, na intensidade com que acontecem. Por isso que existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”. Obrigada pelo seu auxílio e dedicação neste trabalho.

À Coordenadoria de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial ao Prof. Dr. Agenor Furigo Jr. e Edevilson, sempre muito solícitos e atenciosos.

Ao Prof. Dr. Elídio Angioletto pelo auxílio e atenção dada a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Humberto Jorge José por participar desta banca.

Ao meu querido tio, Prof. Dr. Mauro Laranjeira pelo auxílio, incentivo e colaboração dada a este trabalho.

Aos colegas do LABMAT, pelo prazer da convivência e por todo o auxílio e incentivo.

Aos meus pais, que eu tanto amo, Antonio e Benta, e minha irmã Fernanda pelo amor e incentivo.

Aos meus sogros, Moacir e Maria Helena, pela contribuição e estímulo constante.

Ao meu marido Juliano, quem eu amo muito, pelo incentivo, apoio, dedicação e sempre estar a meu lado em todos os momentos.

À Empresa Perdigão Agroindustrial S/A, em especial ao Eng. Msc. Agnaldo Crippa pela atenção, incentivo e compreensão.

Aos meus cunhados Ana Carolina, Juliano, Mariana e Leonardo pelo apoio, incentivo e colaboração.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii
 Capítulo I - INTRODUÇÃO	 1
 Capítulo II - OBJETIVOS	 5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
 Capítulo III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 6
3.1 TECNOLOGIA AMBIENTAL NO BRASIL.....	6
3.1.1 A demanda por tecnologia ambiental no setor de gerenciamento de resíduos urbanos e industriais	7
3.2 RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.....	10
3.3 A INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO NO BRASIL.....	15
3.3.1 Resíduos sólidos provenientes do setor de fundição	16
3.4 O SETOR CERÂMICO NO BRASIL	19
3.5 MATERIAIS VÍTREOS.....	21
3.5.1 Matérias-primas para fabricação do vidro	25
3.5.2 Composição química dos vidros	26
3.5.3 Estudo da formulação de materiais vítreos	28
3.6 MATERIAIS VITROCERÂMICOS.....	29
3.6.1 Cristalização	31
3.7 FRITAS CERÂMICAS.....	34

3.7.1 Processo de fritagem.....	35
3.7.2 Tipos de fritas cerâmicas	38
3.8 ESMALTES CERÂMICOS.....	39
3.8.1 Propriedade dos esmaltes.....	40
3.8.1.1 <i>Fusibilidade</i>	40
3.8.1.2 <i>Viscosidade</i>	41
3.8.1.3 <i>Opacidade e brilho</i>	42
3.8.1.4 <i>Dureza</i>	43
3.8.1.5 <i>Preparação e aplicação de esmaltes</i>	43
3.8.1.6 <i>Secagem, queima e resfriamento dos esmaltes</i>	45
3.8.1.7 <i>Tipos de esmaltes</i>	47
3.8.1.7.1 <u>Esmaltes com chumbo</u>	47
3.8.1.7.2 <u>Esmaltes sem chumbo</u>	47
 Capítulo IV - MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 ESQUEMA DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	49
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO INDUSTRIAL	50
4.2.1 Técnica de Fluorescência de Raios X (FRX).....	50
4.2.2 Ensaio de periculosidade	51
4.3 ESTUDO DAS FORMULAÇÕES DOS MATERIAIS VÍTREOS.....	52
4.4 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS.....	54
4.5 TRATAMENTO TÉRMICO - Testes de nucleação e crescimento cristalino	56
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS	56
4.6.1 Análise térmica diferencial.....	56
4.6.2 Difratometria de Raios X.....	57
 Capítulo V- RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO INDUSTRIAL	58
5.1.1 Análise química do resíduo industrial.....	58
5.1.2 Ensaio de periculosidade	59
5.2 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS.....	59
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS	60
5.4.1 Difratometria de Raios X.....	61

5.4.2 Análise Térmica Diferencial (ATD)	62
5.5 TRATAMENTO TÉRMICO - TESTES DE CRISTALIZAÇÃO	
CONTROLADA	64
VI - CONCLUSÕES	67
VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Nº	Descrição	Fls
Figura 3.1	Processo de fabricação de ligas leves e a geração do resíduo refratário.	18
Figura 3.2	Representação da função de distribuição atômica e arranjos atômicos para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos.	23
Figura 3.3	Determinação das porcentagens composicionais de um Ponto P no diagrama ternário de componentes A, B, C.	28
Figura 4.1	Fluxograma que resume as atividades realizadas.	47
Figura 4.2 (a) e (b)	Resíduo refratário utilizado no trabalho.	48
Figura 4.3	Diagrama Ternário do sistema $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$.	51
Figura 4.4	Forno de fusão utilizado para obtenção dos materiais vítreos.	53
Figura 4.5	Processamento do material vítreo desenvolvido.	53
Figura 5.1 (a) e (b)	Vidro VT7 e VT8.	58
Figura 5.2	DRX – VT7.	59
Figura 5.3	DRX – VT8.	60
Figura 5.4	ATD – VT7.	61
Figura 5.5	ATD VT8.	61
Figura 5.6	DRX VTC 7-2.	62
Figura 5.7	DRX VTC 8-2.	63
Figura 5.8	DRX VTC 7-4.	63
Figura 5.9	DRX VTC 8-4.	64

LISTA DE TABELAS

Nº	Descrição	Fls
Tabela 3.1	Destinação dos resíduos domésticos no Brasil.	8
Tabela 3.2	Funções características dos principais óxidos constituintes dos vidros.	27
Tabela 4.1	Formulações dos materiais vítreos estudados.	54
Tabela 4.2	Tratamentos térmicos realizados nas amostras de materiais vítreos.	56
Tabela 5.1	Análise química do resíduo refratário.	58
Tabela 5.2	Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato lixiviado, segundo NBR 10005, na amostra do resíduo refratário.	59
Tabela 5.3	Estudo das formulações vítreas.	60

LISTA DE SÍMBOLOS

ATD	Análise Térmica Diferencial
DRX	Difração de Raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
VT1	Material vítreo com 20% de resíduo – fusão 1
VT2	Material vítreo com 10% de resíduo – fusão 2
VT3	Material vítreo com 10% de resíduo – fusão 3
VT4	Material vítreo com 10% de resíduo – fusão 4
VT5	Material vítreo com 10% de resíduo – fusão 5
VT6	Material vítreo com 10% de resíduo – fusão 6
VT7	Material vítreo com 10% de resíduo – fusão 7
VT8	Material vítreo com 20% de resíduo – fusão 8
VTC 7 – 1	Material vítreo com 10% de resíduo cristalizado – amostra 1
VTC 8 – 1	Material vítreo com 20% de resíduo cristalizado – amostra 1
VTC 7 – 2	Material vítreo com 10% de resíduo cristalizado – amostra 2
VTC 8 – 2	Material vítreo com 20% de resíduo cristalizado – amostra 2
VTC 7 – 3	Material vítreo com 10% de resíduo cristalizado – amostra 3
VTC 8 – 3	Material vítreo com 20% de resíduo cristalizado – amostra 3
VTC 7 - 4	Material vítreo com 10% de resíduo cristalizado – amostra 4
ND	Não detectável
IPEN	Instituto de pesquisas energéticas e nucleares
T _f	Temperatura de fusão
T	Temperatura °C
T _g	Temperatura de transição vítrea
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABETRE	Associação Brasileira das Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais

RESUMO

A reciclagem de resíduos sólidos industriais desempenha um importante papel na economia de matérias-primas brutas e na diminuição da poluição ambiental causada por estas indústrias. Este trabalho visa a obtenção e caracterização de fritas cerâmicas a partir de um resíduo refratário industrial de molde de fundição, resultante do processo de fabricação de peças de ligas leves por fundição e precisão. O resíduo em questão, possui características químicas e mineralógicas adequadas para a adição em formulações de materiais vítreos e fritas cerâmicas. Sua composição química foi obtida através da técnica de fluorescência de Raio-X apresentando TiO_2 , um devitrificante cuja função é melhorar a resistência química mecânica do material, o ZrO_2 considerado o opacificante mais usado industrialmente além de ser um bom estabilizador de cores, K_2O que age como fundente em materiais vítreos, Al_2O_3 e SiO_2 sendo estes os principais componentes para a formação de um material vítreo, mas, cada um com sua função característica estabilizante e vitrificante respectivamente. Foram estudadas oito composições vítreas, mas, apenas duas (VT7 e VT8) obtiveram condição de envase, com adição de óxido de lítio (forte fundente) em suas formulações. Os materiais vítreos foram caracterizados através de análise térmica diferencial e difração de raio-X, comprovando ser um material amorfo. Através dos tratamentos térmicos realizados neste trabalho, não foi possível a obtenção de um material vitrocerâmico, devido provavelmente a taxa de tempo e temperatura adotados. Para tal obtenção, precisaria fazer um estudo mais detalhado do assunto.

ABSTRACT

The recycling of solid industrial residuals, carries out a very important role in the raw material of gross economy and the diminuting of enviromental pollution caused by these industries. This work involves the obtention and characterization of fried tales / ceramics from a refractory industrial residual mold of foundry resulting the factoring process of pieces of the soft leagues by foundry and precision. The residual in the case has chemical characteristics and a properly minerological to additional in vitrous materials formulation and fried tiles/ceramics. Its chemical composition obtained through the fluorescent technical of X ray that performs TiO_2 one of devifricating whose function is to enhance the chemical mechanical resistance of the material, the ZrO_2 considered the pacifying. the most idustrial used besides being a good estabilizer of the color, K_2O that acts as a fusing in vitrous material, Al_2O_3 and SiO_2 being these the main compounding to the material of vitrous formation, but each one studied eight compoundings, but just two (VT7 and VT8) obtained envased condition with the addition ad litious oxide (foundry strong) in its formulations. The vitrous material were characterized through a diferencial thermal analizes and the diffraction of X ray proving being an amorphous. Through the treatments realized in the work, but wasn't possible the obtention of vitrous chemical, due to probably the time tax and adopted temperatures. For such obtention is necessary to make a very detailed matter about it.

Capítulo I

INTRODUÇÃO

A partir dos estudos da Organização das Nações Unidas sobre as mudanças climáticas, no início da década de 1970, surgiu o conceito de desenvolvimento sustentável como uma resposta à preocupação da humanidade, diante da crise ambiental e social que se abateu sobre o mundo desde a segunda metade do século passado. Esse conceito, que procura conciliar a necessidade de desenvolvimento econômico da sociedade com a promoção do desenvolvimento social e com o respeito ao meio-ambiente, hoje é um tema indispensável na pauta de discussão das mais diversas organizações e nos mais diferentes níveis de organização da sociedade, bem como nos debates sobre o desenvolvimento dos municípios e das regiões correntes no dia-a-dia de nossa sociedade.

A idéia de um novo modelo de desenvolvimento para o século XXI, compatibilizando as dimensões econômica, social e ambiental, surgiu para resolver, como ponto de partida no plano conceitual, o velho dilema entre crescimento econômico e redução da miséria, de um lado, e a preservação ambiental de outro. O conflito vinha, de fato, arrastando-se por mais de vinte anos, em hostilidade aberta contra o movimento ambientalista, enquanto este, por sua vez, encarava o desenvolvimento econômico como naturalmente lesivo e os empresários como seus agentes mais representativos. (Disponível em: <www.espacoacademico.com.br>).

Em 1987, a Comissão Mundial para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento da Organização das Nações Unidas (CMMAD), na Noruega, elaborou um documento denominado “Nosso Futuro Comum” também conhecido como Relatório Brundtland, onde os governos signatários se comprometiam a promover o desenvolvimento econômico e social em conformidade com a preservação ambiental. Nesse relatório foi elaborada uma das definições mais difundidas do conceito de desenvolvimento sustentável, isto é: “O desenvolvimento sustentável é aquele que atende as necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem as suas próprias necessidades”.

Este documento chamou a atenção do mundo sobre a necessidade urgente de encontrar formas de desenvolvimento econômico que se sustentassem, sem a redução dramática dos recursos naturais nem com danos ao meio ambiente. Definiu, também, três princípios essenciais a serem cumpridos: desenvolvimento econômico, proteção ambiental e equidade social, sendo que para cumprir estas condições seriam indispensáveis mudanças tecnológicas e sociais.

Em seu sentido mais amplo, a estratégia de desenvolvimento sustentável apresenta como objetivo primordial promover a harmonia entre os seres humanos, bem como entre a humanidade e a natureza.

Por outro lado, a busca do desenvolvimento sustentável requer:

- a) um sistema político que assegure a efetiva participação dos cidadãos no processo decisório;
- b) um sistema econômico capaz de gerar excedentes e know-how técnico em bases confiáveis e constantes;
- c) um sistema social que possa resolver as tensões causadas por um desenvolvimento não- equilibrado;
- d) um sistema de produção que respeite a obrigação de preservar a base ecológica do desenvolvimento;
- e) um sistema internacional que estimule padrões sustentáveis de comércio e financiamento.

No que tange ao setor privado, é importante que o conceito de desenvolvimento sustentável seja assimilado pelas lideranças da empresa, de modo que o setor de produção, bem como os demais níveis da organização, atue sem trazer prejuízos ao meio ambiente e, indiretamente, à sociedade em geral.

Dentro desse contexto, o aumento da competitividade internacional impõe às indústrias do setor cerâmico a necessidade de incrementar a qualidade de seus produtos. Por outro lado, a busca por matérias-primas de

baixo custo e o tratamento adequado da questão ambiental, relacionada aos processos de produção, é um fator diferencial, porquanto pode ser decisivo na escolha de um determinado produto pelo mercado cada vez mais exigente.

A utilização de revestimentos cerâmicos no setor de construção civil vem crescendo continuamente, não só pela sua característica funcional, mas pelo lançamento no mercado de produtos mais resistentes e esteticamente inovadores. Por isso, há a necessidade de que as empresas do setor cerâmico acompanhem esse crescimento, ou seja, concentrem cada vez mais esforços no sentido de desenvolver novos produtos com alta qualidade e preços competitivos. As empresas produtoras de fritas estão incluídas neste contexto. Fritas são os constituintes vítreos do esmalte aplicado sobre o revestimento cerâmico, podendo ser definida como a mistura de vários óxidos, cada um com uma função específica. Na prática industrial, o termo *fritas* indica uma mistura vítrea fundida, que é resfriada bruscamente em água ou vapor. Há uma ampla gama de fritas onde variáveis como temperatura de maturação dos componentes que a constituem e suas propriedades derivadas tornam possível a escolha para praticamente todas as exigências técnico-comerciais do produto final em consideração.

Na tentativa de absorver os benefícios de materiais vítreos e na busca de soluções para a diminuição de seu custo, a introdução de matérias-primas alternativas constitui um importante segmento de pesquisas. A reutilização de certos materiais considerados como resíduos permite que estes retornem ao ciclo de processamento para uso posterior, otimizando a relação energia/meio ambiente/materiais, o que acarreta um melhor aproveitamento dos recursos, sejam eles materiais ou energéticos. No entanto, é necessário um alto nível de tecnologia e de desenvolvimento de materiais, a fim de poderem competir com os materiais convencionais. O mérito se prende aos casos nos quais os materiais obtidos são comparáveis aos materiais convencionais em aparência, propriedades e qualidade de serviço, sem a penalidade de custo adicional (ESTRELA, 1996). Dar um destino para esses subprodutos constitui um grande desafio.

Nesse sentido, este trabalho tem seu foco centrado na obtenção de fritas cerâmicas com a utilização industrial do resíduo refratário proveniente de moldes de fundição, gerado pelo setor metalúrgico, como matéria-

prima de baixo custo e alto valor agregado, adaptável aos processos de fabricação de fritas cerâmicas e esmaltes cerâmicos.

Capítulo II

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção e a caracterização de fritas cerâmicas a partir de um resíduo refratário proveniente do setor de fundição, buscando o desenvolvimento de um processo que agregue valor comercial a este resíduo, juntamente com a contribuição para o desenvolvimento sustentável.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) estudar a viabilidade do reaproveitamento do resíduo sólido industrial refratário proveniente do setor de fundição;
- b) caracterizar o resíduo refratário do setor de fundição;
- c) estudar formulações vítreas com adição do resíduo sólido industrial;
- d) otimizar os parâmetros de processamentos dos materiais vítreos com a adição do resíduo;
- e) obter fritas cerâmicas com a adição do resíduo industrial, para posterior uso em esmaltes cerâmicos;
- f) avaliar a obtenção de materiais vitrocerâmicos a partir dos materiais vítreos obtidos com adição do resíduo refratário;
- g) caracterizar as fritas cerâmicas desenvolvidas.

Capítulo III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TECNOLOGIA AMBIENTAL NO BRASIL

No final do século XIX, já existiam algumas indústrias têxteis e pequenas metalúrgicas em atividade no Brasil. No decorrer das primeiras décadas do século XX, o número de indústrias passou a aumentar e no final da década de 1930 as cidades de Rio de Janeiro e São Paulo já dispunham de um pequeno parque industrial, capaz de atender as necessidades básicas do país. Mas foi somente na década de 1950 que a industrialização brasileira efetivamente teve início. O primeiro setor industrial a se desenvolver foi o da indústria automobilística, que propiciou o surgimento de toda uma cadeia de fornecedores do setor metalúrgico. À mesma época o setor de máquinas e equipamentos também apresentava um rápido crescimento, incentivado pelo aumento da industrialização e pelos investimentos na expansão da infra-estrutura de transporte rodoviário, geração de eletricidade e melhoria dos portos. Nesta época também surge a companhia estatal de petróleo, Petrobrás, junto com o primeiro pólo petroquímico, dando início à indústria química no país (Disponível em: <www.ahkbrasil.com/meioambiente>)

Dentro do contexto, o crescimento rápido e desordenado, a falta de investimentos públicos e privados em controle da poluição e a inexistência de uma legislação ambiental, resultou em uma degradação do meio ambiente, principalmente nas grandes regiões metropolitanas. Os recursos hídricos estavam comprometidos, os resíduos não tinham destinação correta e a qualidade do ar estava piorando. Esta era a situação do país no final da década de 1970.

A partir do início dos anos 1980 foi elaborada uma legislação ambiental e foram criadas as primeiras agências de controle ambiental. Na nova Constituição Federal do Brasil, promulgada em 1988, foi incluído um capítulo específico tratando sobre a proteção ao meio ambiente. Com a redemocratização do país surgiram as primeiras ONG's (Organizações Não-Governamentais), que passaram desde então a exercer forte pressão sobre o setor público e privado, influenciando na criação de leis e normas ambientais mais restritivas. Outro aconte-

cimento que influenciou bastante o desenvolvimento da proteção ambiental no país foi a realização do Fórum Mundial Ambiental em 1992 (ECO 92), no Rio de Janeiro.

3.1.1 A demanda por tecnologia ambiental no setor de gerenciamento de resíduos urbanos e industriais

As tecnologias para o gerenciamento de resíduos são bastante recentes no mercado brasileiro. As principais leis e normas técnicas referentes ao transporte, disposição final e incineração de resíduos foram elaboradas na década de 1980. O mercado ainda se encontra pouco desenvolvido, já que os serviços de coleta e disposição dos resíduos domésticos são controlados pelas prefeituras, as quais dispõem de poucos recursos para novos investimentos. O setor privado, principalmente as grandes empresas, está procurando dar uma destinação correta aos resíduos, seja na incineração ou disposição em aterros. (Disponível em: <www.ahkbrasil.com/meioambiente>).

O IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) informa que a quantidade média de lixo produzida no Brasil é de 0,6 Kg por dia e por habitante. Este volume varia de 0,4 Kg por habitante na região Nordeste a 1,1 Kg na região Sudeste. Estudos efetuados após a introdução do Plano Real, que estabilizou a economia, concluíram que a geração de resíduos domésticos aumentou em todas as regiões, alcançando um volume nacional de aproximadamente 110.000 toneladas por dia (Disponível em: <www.ahkbrasil.com/meioambiente>).

Não existem dados exatos, porém estatísticas informam que aproximadamente 75% dos municípios brasileiros dispõem de coleta de lixo. As taxas de disponibilidade destes serviços é mais baixa entre as prefeituras das regiões Norte e Nordeste. O IBGE e a associação de reciclagem CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem) publicaram em 2002 dados sobre o volume e a destinação dos resíduos domésticos no Brasil, apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Destinação dos resíduos domésticos no Brasil

Disposição Final	Volume Diário (em toneladas)	Porcentagem
Reciclagem/Compostagem	2.200	2
Aterros sem controle	15.400	14
Aterros regulamentados	11.000	10
Lixões	81.400	74
Total	110.000	100

Os aterros sanitários no Brasil ainda são insuficientes para atender a demanda. Dos aterros existentes, a maior parte não foi construída de acordo com os padrões técnicos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), causando infiltração no solo. Em algumas cidades de grande porte, como São Paulo e Recife, já existem planos para transferir os serviços de coleta e destinação final do lixo para empresas do setor privado.

Atualmente, somente 3% dos resíduos domésticos no Brasil são reciclados, aumentando o volume de resíduos que é destinado ao aterro e reduzindo a vida útil deste. Quanto ao mercado de reciclagem, especialistas informam que ainda falta uma infra-estrutura legal e logística para: a) organizar o mercado; e b) criar oportunidades de negócios. Estudos realizados recentemente concluíram que somente 165 municípios - entre 5.574 em todo o país - já implementaram um sistema de coleta seletiva e reciclagem.

Não existem estatísticas oficiais sobre a geração de resíduos industriais perigosos no Brasil. A Câmara Brasil-Alemanha e a ABETRE (Associação Brasileira das Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais) fizeram pesquisas em separado e ambas chegaram a um volume de 2,7 milhões de toneladas de resíduos gerados por ano. A maior parte deste volume é gerado por indústrias localizadas nas regiões sul e sudeste do Brasil. (Disponível em: <www.ahkbrasil.com/meio ambiente>).

Por um lado, existem grandes companhias brasileiras e multinacionais bastante preocupadas com seus resíduos. Companhias multinacionais são requisitadas a gradualmente adotarem os mesmos padrões ambien-

tais usados em suas casas matrizes. A maioria implementou programas de redução de resíduos e de gerenciamento ambiental, obtendo depois a certificação ISO 14001.

Todavia, baseado em estatísticas de produção setoriais, conclui-se que os volumes de material perigoso destinado à disposição final - seja em aterros, incineradores ou fornos de cimento (co-processamento) - ainda estão baixos, o que significa que um grande percentual do resíduo perigoso é armazenado ou disposto ilegalmente.

Importantes fatores deverão influenciar o mercado brasileiro de gerenciamento de resíduos nos próximos anos, tais como:

- a) empresas serão forçadas a redefinir seu design de produto, melhorar as tecnologias de produção e utilizar-se regularmente da análise do ciclo-de-vida do produto;
- b) ONGs deverão aumentar sua pressão sobre políticos e outras pessoas situadas em posições de decisão;
- c) a legislação ambiental será mais restritiva;
- d) a exemplo de economias desenvolvidas, o setor de gerenciamento de resíduos (incluindo reuso e reciclagem) deverá tornar-se um mercado promissor, atraindo e criando postos de trabalho.

O mercado ambiental brasileiro, apesar de estar em um patamar de desenvolvimento tecnológico superior à maioria dos mercados de países em desenvolvimento, ainda está atrasado em relação às práticas dos países desenvolvidos. Conceitos como tecnologias limpas, prevenção à poluição, eco eficiência, análise de ciclo de vida de produto, selo ambiental, entre outros, começam apenas a ser discutidos, e são desconhecidos pela maioria dos empresários ou administradores públicos.

A legislação brasileira é uma das mais avançadas do mundo, carecendo, no entanto, de implementação adequada. Uma medida que poderia ocasionar um rápido crescimento do mercado ambiental brasileiro seria a aprovação de leis complementares que possibilitassem uma maior participação do setor privado, já que o setor público não dispõe de recursos necessários para

atender a todas as necessidades.

3.2 RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

As atividades industriais, por sua natureza, são grandes geradoras de resíduos, sejam sólidos, líquidos ou gasosos, os quais devem ser gerenciados corretamente visando à minimização de custos e redução do potencial de geração de impactos ambientais.

Com a intensa industrialização, advento de novas tecnologias, crescimento populacional e aumento de pessoas em centros urbanos e diversificação do consumo de bens e serviços, os resíduos transformaram-se em graves problemas urbanos, com um gerenciamento oneroso e complexo, considerando-se o volume de massa acumulado, principalmente após 1980.

Resíduos sólidos industriais são todos os resíduos no estado sólido ou semi-sólido resultantes das atividades industriais, incluindo lodos e determinados líquidos, cujas características tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água ou que exijam para isso soluções técnicas e economicamente viáveis. Os resíduos sólidos, em função de sua natureza, podem gerar impactos à atmosfera, ao solo, ao lençol freático e ao ecossistema durante todo seu ciclo de vida, seja nas dependências da empresa e, principalmente, em sua etapa de destinação final, a qual normalmente é externa a empresa.

A resolução Conama nº 5/93, no seu art. 1º, estabelece:

Para efeitos desta Resolução definem-se:

Resíduos sólidos: conforme a NBR nº 10.004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT – ‘Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistema de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lança-

mento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis, em face da melhor tecnologia disponível.

Com isso, verificamos que a denominação *resíduo sólido* inclui as descargas de materiais sólidos provenientes das operações industriais, comerciais, agrícolas e da comunidade. (FIORILLO, Celso Antonio Pacheco. *Curso de direito ambiental brasileiro*).

Publicada em 31 de maio de 2004, começou a vigorar em novembro do mesmo ano a NBR 10004/2004, elaborada no âmbito da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em substituição à NBR 10004/87. A entidade normatizadora fundada em 1940 é o único organismo brasileiro com status de Fórum Nacional de Normalização de acordo com a resolução número 7/92 do Conselho Nacional de Metrologia (Cometro). O documento fixa os novos critérios técnicos para a classificação dos resíduos sólidos e sua elaboração contou com a colaboração de dezenas de técnicos, representantes de entidades e setores empresariais, de prestadores de serviços na área de resíduos e de instituições oficiais de fiscalização e controle ambiental, como a Fundação Estadual de Proteção ao Meio Ambiente (Fepam), do Rio Grande do Sul.

A nova versão da norma tem o mérito de classificar os resíduos sólidos para o gerenciamento, um aspecto inexistente na versão anterior do documento. A NBR 10004/87 era focada na classificação dos resíduos para disposição em aterro. A atual norma tem essa visão ampliada, voltada para a classificação, com vista ao gerenciamento dos resíduos independente da sua destinação final. A segregação dos resíduos na origem, ou seja, na fonte geradora, constitui aspecto muito importante, junto com o desenvolvimento dos procedimentos corretos no processo de classificação, elevando a potencialidade de reaproveitamento e reciclagem de um determinado resíduo.

A classificação para o gerenciamento dos resíduos na NBR 10004/2004 estabelece dois grupos: os da Classe I Perigosos, e os da Classe II Não perigosos, sendo que esses últimos estão subdivididos em Classe II A Não inertes e Classe II B Inertes, removendo a antiga classificação de resíduos classe III (não perigosos inertes). Outro aspecto importante é a questão do laudo de

classificação, do qual deve fazer parte a indicação da origem do resíduo com a identificação das matérias-primas e insumos, como etapa decisiva para a classificação de um determinado resíduo, bem como a descrição do processo de segregação e a descrição do critério adotado na escolha de parâmetros analisados, quando for o caso, incluindo os laudos de análises laboratoriais.

Na aplicação da norma, um resíduo é considerado perigoso quando apresenta pelo menos uma das seguintes propriedades: corrosividade, reatividade, inflamabilidade, toxicidade ou patogenicidade. Ao definir resíduos perigosos a norma faz menção aos seus diferentes anexos, bem como às demais normas relacionadas à NBR 10004/2004 para o estabelecimento de uma correta classificação. Este é o caso da NBR 10005/2004, relativa ao procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, da NBR 10006/2004, que se refere ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos e da NBR 10007/2004, referente à amostragem de resíduos sólidos.

A importância NBR 10004/2004 justifica-se também a partir da melhoria na aplicação dos conceitos empregados na classificação dos resíduos e de seu entendimento de maneira geral. O objetivo é classificar os resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes possam ser gerenciados adequadamente.

Uma enorme quantidade de resíduos sólidos é gerada por diversos setores produtivos, o que tem levado pesquisadores a buscar minimizar problemas atendendo questões técnicas, econômicas, sociais e ambientais.

A Lei Federal nº 9.605, promulgada em 12 de fevereiro de 1998 – “Lei de Crimes Ambientais” e regulamentada pelo Decreto Federal nº 3.179, de 21 de setembro de 1999, trouxe proteção jurídica do meio ambiente, estabelecendo sérias penalidades contra quem cometer estas violações ambientais. (MILARÉ, Edis; COSTA JR, Paulo José. *Direito penal ambiental*).

Para diminuir as áreas de disposição de resíduos sólidos industriais descartados pelas indústrias metal-mecânica-cerâmica e de mineração, por meio do incentivo infra-empresarial para o reaproveitamento da matéria

residual do processo produtivo, busca-se minimizar os impactos ambientais associados ao seu manejo, estocagem e agregar valores nominais a estas possíveis fontes de matérias primas. Os problemas se caracterizavam por escassez de área de deposição de resíduos causada pela ocupação e valorização de áreas urbanas, altos custos sociais no gerenciamento de resíduos, problemas de saneamento público e contaminação ambiental.

É comum proceder ao tratamento de resíduos industriais possibilitando a sua reutilização ou pelo menos a sua inertização. Dada à diversidade destes resíduos, não existe um processo de tratamento pré-estabelecido, havendo sempre a necessidade de realizar pesquisas e desenvolvimento de processos economicamente viáveis, tais como: incineração, aterro industrial e reaproveitamento dos resíduos sólidos.

A incineração é um processo de queima controlada na presença de oxigênio, no qual os materiais à base de carbono são reduzidos a gases e materiais inertes (cinzas e escórias de metal) com geração de calor. Esse processo permite a redução, em volume e peso, dos resíduos sólidos em cerca de 60 a 90%. Normalmente, o excesso de oxigênio empregado na incineração é de 10 a 25% acima das necessidades de queima dos resíduos. A incineração, segundo Silva (2004), apresenta algumas vantagens:

- a) garantia da eficiência de tratamento, quando em perfeitas condições de funcionamento;
- b) redução substancial do volume de resíduos a ser disposto (cerca de 95%).

No entanto, o processo de incineração possui também algumas desvantagens, tais como:

- a) custo operacional e de manutenção elevado;
- b) manutenção difícil, exigindo trabalho constante de limpeza no sistema de alimentação de combustível auxiliar, exceto se for utilizado gás natural;
- c) elevado risco de contaminação do ar, devido a geração dioxinas da queima de materiais clorados;
- d) risco de contaminação do ar pela emissão de materiais particulados.

Observa-se que a incineração não resolve integralmente o problema da destinação dos resíduos, havendo a necessidade de se providenciar uma disposição final adequada para as cinzas e para o lodo resultante do tratamento dos gases.

O aterro industrial é uma alternativa de destinação de resíduos industriais, que se utiliza de técnicas que permitem a disposição controlada destes resíduos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública, e minimizando os impactos ambientais.

Essa técnica consiste em confinar os resíduos industriais na menor área e volume possíveis, cobrindo-os com uma camada de material inerte na conclusão de cada jornada de trabalho ou intervalos menores, caso necessário. (SILVA, 2004).

No reaproveitamento dos resíduos sólidos, estes são transformados em matéria-prima, gerando economias no processo industrial. Isto exige grandes investimentos com retorno imprevisível, já que é limitado o repasse dessas aplicações no preço do produto, mas esse risco reduz-se na medida em que o desenvolvimento tecnológico abre caminhos mais seguros e econômicos para o aproveitamento desses materiais, gerando-se um ritmo de produção de matéria-prima mais adequado ao consumo de bens e de serviços pela sociedade.

Outros processos comuns de tratamento para os resíduos sólidos devem ser citados:

- a) neutralização: para resíduos com características ácidas ou alcalinas;
- b) secagem ou mescla: que é a mistura de resíduos com alto teor de umidade com outros resíduos secos ou com materiais inertes, como serragem;
- c) encapsulamento: consiste em revestir os resíduos com uma camada de resina sintética impermeável e de baixíssimo índice de lixiviação;
- d) incorporação: os resíduos são agregados à massa de concreto ou de cerâmica em uma quantidade tal que não prejudique o meio ambiente, ou ainda que possam ser acrescentados a materiais combustíveis sem gerar gases prejudi-

ciais ao meio ambiente após a queima.

A disposição do resíduo deve ter conformidade com os requisitos legais e normativos para a proteção ambiental. Esse trabalho pode ser feito por meio de algumas etapas: identificação de todos os resíduos (através de uma análise crítica dos processos), caracterização (análise físico-químicas), investigação e análise da melhor alternativa para a disposição final, seleção e credenciamento das empresas para a disposição final, credenciamento da disposição final do resíduo junto ao órgão ambiental, coleta e acondicionamento, sinalização de risco, disposição temporária, transporte, disposição final, inventário, controle da disposição final do resíduo. (Silva, 2004).

3.3 A INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO NO BRASIL

A indústria de fundição é conhecida como altamente poluidora, talvez pelo fato de ser confundida com o setor siderúrgico, ou também pelo fato de em décadas anteriores, terem despejados seus poluentes na atmosfera, através de seus fornos de fusão. Hoje, o grande problema das empresas de fundição são os seus resíduos sólidos, constituídos dos excedentes de areias usados na confecção dos moldes e machos.

A disposição dos resíduos de areias de fundição em aterros industriais, quando não monitorado, gera um sério problema ambiental, devido ao volume produzido, além disso, acarreta um problema adicional, pois os órgãos e regulamentos ambientais levam as empresas a destinar seus resíduos em aterros cada vez mais distantes do local gerado, aumentando consideravelmente os custos envolvidos (SHEUNEMANN, 2005).

A indústria de fundição de peças em ferro, aço e ligas não ferrosas constitui um segmento da economia nacional que emprega cerca de 42.000 trabalhadores, fatura 2,5 bilhões de dólares por ano, em cerca de 1000 empresas. A maioria dessas empresas é de pequeno e médio porte, predominando o capital nacional.

O setor de fundição tem por característica principal o uso intensivo da mão de obra e sua matéria-prima, toda de origem nacional, confere uma independência do mercado externo, portanto, gera um número significativo de empregos diretos e indiretos na cadeia produtiva de fundição e com exportações crescentes, sem não importar insumos, contribui para um resultado positivo na balança comercial do Brasil. A indústria de fundição tem condições de colaborar com a nacionalização de novos investimentos que estão se implantando no Brasil, colaborar também através da exportação, e ainda, se tornar um grande fornecedor dentro da política de “global source”. (PROJETO FAPESP, 2003, SHEUMANN, 2005).

3.3.1 Resíduos sólidos provenientes do setor de fundição

Segundo DANTAS (2003), o setor de fundição, apesar de consumir sucatas metálicas como matéria prima, gera grandes volumes de resíduos sólidos, entre os quais, areia de moldagem e poeiras diversas. O processo de fabricação de peças fundidas utiliza grande quantidade de areia para confecção dos moldes e machos. O índice de consumo de areia, dependendo do tipo de peça, varia de 800 a 1.000 Kg para cada peça de 1.000 Kg. Essa areia normalmente é extraída de jazidas de cava ou rios, sendo considerado um bem não renovável, cujo beneficiamento geralmente causa impactos ambientais (SHEUNEMANN, 2005).

O resíduo utilizado nesse trabalho, constituído de um material refratário de molde de fundição, é resultante do processo de fabricação de peças de ligas leves por fundição de precisão - microfusão, também conhecido como cera perdida, é usado na produção de peças de metal, no qual se pode usar quase todas as ligas.

Apesar da história datar o uso do processo de fundição de precisão à fabricação de peças de artes, atualmente o processo tem sido usado em larga escala nos mais diversos segmentos de mercado e com as mais variadas geometrias.

O mercado é altamente abrangente, atendendo o setor auto-

mobilitário, na fabricação de armas leves, bombas centrífugas, próteses e implantes ortopédicos. As ligas mais comumente usadas em fundição de precisão são: aços carbono e aços de baixa liga, aços inoxidáveis, ligas de níquel. A empresa PRECICAST (de onde utiliza-se o resíduo em questão) possui área total do terreno 18.000 m², área construída 6.500 m² e 250 colaboradores.

A Figura 3.1 a seguir, apresenta o processo de fabricação e a geração do resíduo refratário, cuja produção atinge aproximadamente 10 toneladas/mês.

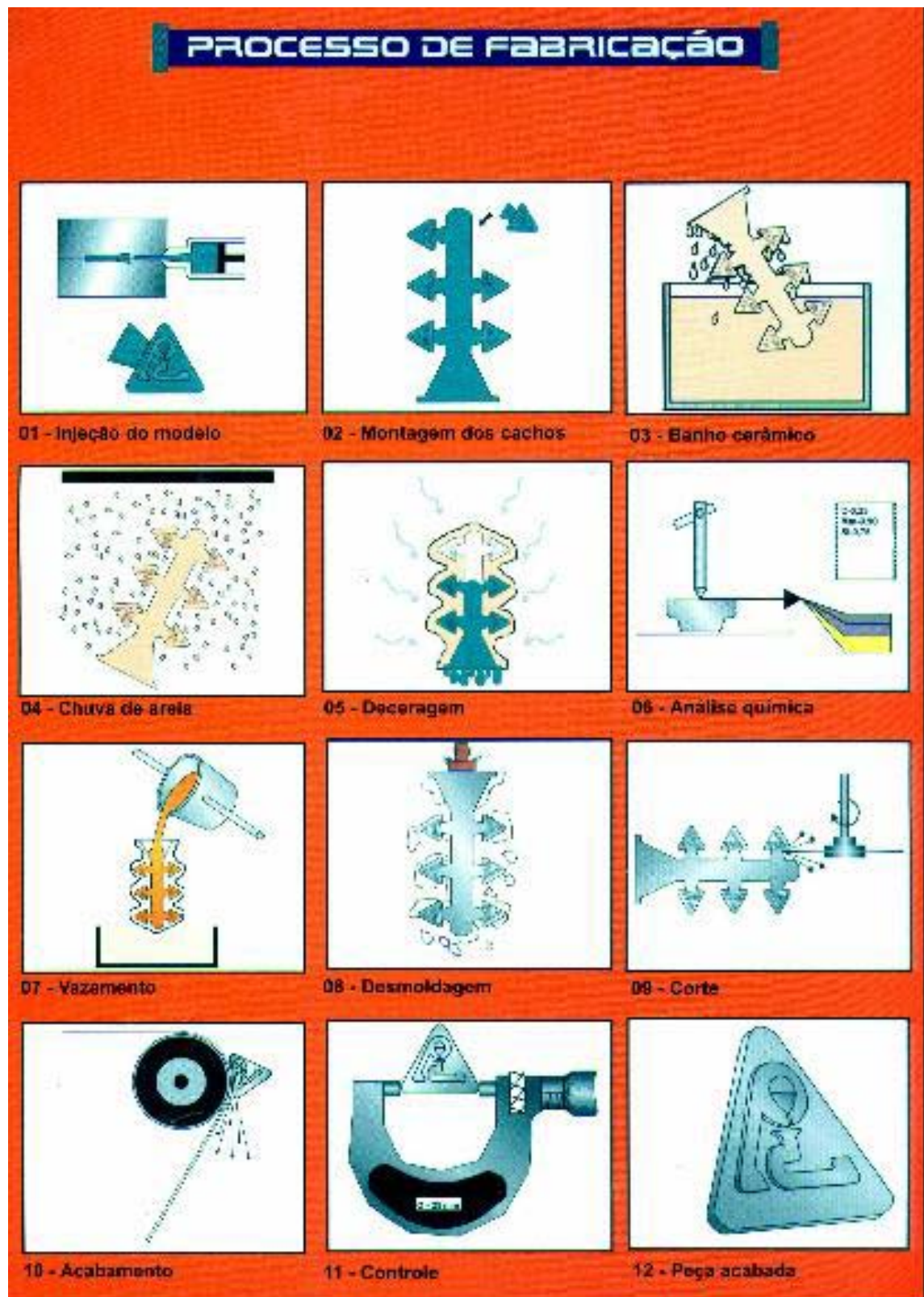


Figura 3.1 - Processo de fabricação de ligas leves e a geração do resíduo refratário

3.4 O SETOR CERÂMICO NO BRASIL

A maior concentração de indústrias de todos os segmentos cerâmicos está nas regiões Sudeste e Sul. A razão para a concentração das indústrias nestas regiões é associado às facilidades de matérias-primas, energia, centros de pesquisa universidades e escolas técnicas.

A cada dia a indústria cerâmica ocupa um novo espaço nas casas e áreas comerciais e industriais. Pisos e azulejos deixaram de ser exclusivamente itens de banheiros e cozinhas. A durabilidade, a facilidade de limpeza, assepsia e beleza do produto cerâmico vêm conquistado uma enorme relação de novos ambientes em que os novos produtos estão sendo utilizados.

As empresas investem cada vez mais em tecnologia para aprimorar e desenvolver essas qualidades intrínsecas dos produtos. A indústria cerâmica investe muito visando a modernização de seu parque fabril, a ampliação da capacidade produtiva e a qualificação dos seus potenciais humanos. Todos estes investimentos são realizados para que seja possível oferecer um produto com qualidade cada vez maior.

O setor cerâmico é amplo e heterogêneo, o que induz a dividi-lo em subsetores ou segmentos em função de diversos fatores, como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. Dessa forma, a seguinte classificação pode ser adotada:

- a) **cerâmica vermelha**: compreende materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telha e tubos cerâmicos), utensílios domésticos e adorno;
- b) **cerâmica ou materiais de revestimento**: compreende aqueles materiais usados na construção civil para revestimento de paredes, piso e bancadas tais como azulejos, placas ou ladrilhos para piso e pastilhas;
- c) **cerâmica branca**: este grupo é bastante diversificado, compreendendo materiais constituídos por um corpo branco e em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e que eram assim agrupados pela cor branca de massa,

necessária por razões estética e/ou técnicas. Com o advento de vidrados opacificados, muitos dos produtos enquadrados nesse grupo passaram a ser fabricados, sem prejuízo das características para uma das aplicações, com matérias-primas com certo grau de impurezas, responsáveis pela coloração. Muitas vezes prefere-se subdividir este grupo em função da utilização dos produtos em:

- louça sanitária,
- louça de mesa,
- isoladores elétricos para linhas de transmissão e de distribuição,
- utensílios domésticos e adorno,
- cerâmica técnica para fins diversos, tais como: químico, elétrico, térmico e mecânico;

d) **materiais refratários**: este grupo compreende uma gama grande de produtos, os quais têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações. Para suportar estas solicitações e em função da natureza das mesmas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas. Dessa forma podemos classificar os produtos refratários, quanto a matéria-prima ou componente químico principal em: sílica, sílico-aluminoso, mulita, entre outros;

e) **isolantes térmicos**: os produtos deste segmento podem ser classificados em:

- refratários isolantes que se enquadram no segmento de refratários,
- isolantes térmicos não refratários, compreendendo produtos, tais como vermiculita expandida, sílica diatomácea, lã de vidro, entre outros;

f) **fritas e corantes**: estes dois tipos de produtos são importantes matérias-primas para diversos segmentos cerâmicos, cujos produtos requerem determinados acabamentos;

g) **vidro, cimento e cal**: são três importantes segmentos cerâmicos e que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica.

3.5 MATERIAIS VÍTREOS

De acordo com GUTZOW & SCHMELZER (1995), o fato dos vidros apresentarem características de diferentes estados da matéria torna-os de difícil conceituação. Estudos experimentais indicam que os vidros têm viscosidade demasiadamente elevada, uma forma definida e propriedades mecânicas de sólidos frágeis. Por outro lado, propriedades típicas de líquidos podem ser encontradas nos vidros, como a ausência de uma ordenação cristalina de longo alcance (KNIESS, 2001).

Vidros são materiais que podem ser obtidos a partir de óxidos ou metais, utilizados na forma pura ou em misturas. Tem como principal característica comum a ausência de uma estrutura ordenada, como a que define os materiais cristalinos (KNIESS, 2001).

Uma das mais antigas definições de materiais vítreos considera que os vidros são produtos da fusão de materiais inorgânicos que foram resfriados em condições que impediram a cristalização (KREIDL e UHLMANN, 1983). Esta definição é válida para os vidros de silicatos, que constituem a categoria mais comum, mas não engloba um grande número de vidros não óxidos e/ou produzidos por técnicas que não envolvem fusão direta (KNIESS, 2001).

DONEDA (1993), resumizando o exposto por NAVARRO (1985), denomina vidros os corpos sólidos que apresentam rigidez mecânica à temperatura ambiente, mas que possuem características estruturais específicas, pois não apresentam a estrutura típica do estado sólido cristalino. Os corpos vítreos apresentam um grau de ordenação estrutural apenas ao redor dos íons que compõem seu retículo, o que os diferencia da ordenação de longo alcance dos materiais cristalinos (KNIESS, 2001).

O vidro é uma substância inorgânica, amorfa e fisicamente homogênea, obtida por resfriamento de uma massa em fusão que endurece pelo aumento contínuo de viscosidade até atingir a condição de rigidez, mas sem sofrer cristalização. Estes materiais podem ser obtidos a partir de óxidos ou metais, utilizados na forma pura ou em misturas, tendo como principal característica comum a ausência de uma estrutura ordenada, como a que define os materiais cristalinos (NAVARRO, 1985).

O vidro possui uma estrutura desordenada a longa distância (entre 1,0 – 1,5 nm), ou seja, não existe a repetição da célula unitária, característica de um material cristalino. Mas pode haver certo ordenamento a curta distância, como no exemplo dos tetraedros de SiO_2 , que se ligam de forma aleatória (ZARZYCKY, 1982).

Este aspecto diferencia um material amorfo de um vítreo, pois, apesar dos dois termos serem usados como sinônimos, o termo amorfo define materiais onde não existe sequer o ordenamento a curta distância. Pode-se, por exemplo, ter um material amorfo obtido por evaporação, material este que não é um vidro, pois não apresenta transição vítrea (FELTZ, 1993).

Outra classificação do estado vítreo compara a estrutura atômica do vidro com a de gases, líquidos e sólidos, mostrando a semelhança entre a estrutura do vidro e a de líquidos.

A Figura 3.2 apresenta curvas de densidade atômica, em função da distância para gases, líquidos, sólidos e vidros. Os cristais, que possuem distribuição regular dos átomos, têm a curva de densidade atômica representada por linhas verticais, com uma pequena dispersão resultante das vibrações atômicas; nos gases não existem posições de equilíbrio, enquanto líquidos e vidros apresentam estruturas que não são regularmente espaçadas nem totalmente aleatórias.

Este comportamento permite concluir que, tanto em vidros como em líquidos, existe um arranjo de curta distância; entretanto o arranjo de longa distância, típico de estruturas cristalinas, está ausente (KNIESS, 2001).

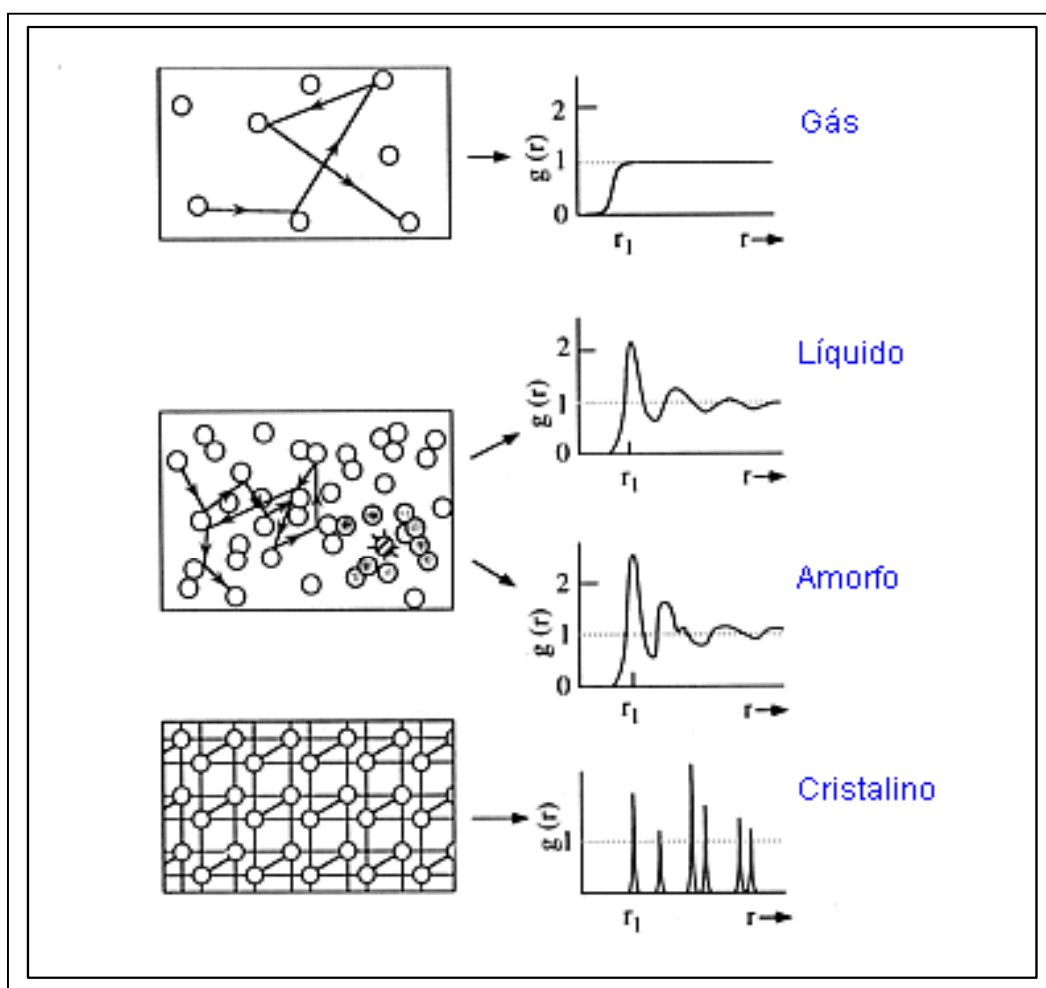


Figura 3.2 - Representação da função de distribuição atômica e arranjos atômicos para gases, líquidos, sólidos amorfos e sólidos cristalinos.

(VARSHENEYA, 1994 KNISS, 2001).

O vidro tem muitas utilidades em virtude da sua transparência, da sua elevada resistência ao ataque químico, da sua eficiência como isolante elétrico e da sua capacidade de reter o vácuo. É um material quebradiço e tem uma resistência compressiva caracteristicamente muito maior que a resistência à flexão.

As técnicas de reforçamento, a maioria das quais envolve um pré-tensionamento para introduzir compressões superficiais, foram aperfeiçoadas a um ponto em que o vidro pode ser empregado em condições mais severas que antigamente. Fabricam-se cerca de 800 tipos diferentes de vidro, alguns com uma propriedade particular realçada, outros com um conjunto de propriedades equilibradas.

Industrialmente pode-se restringir o conceito de vidro aos produtos resultantes da fusão, pelo calor, de óxidos ou metais, utilizados na forma pura ou em misturas, tendo em geral como constituinte principal a sílica ou o óxido de silício (SiO_2), que, pelo resfriamento, endurecem sem cristalizar.

A análise de várias definições põe em evidência o conflito de idéias sobre o conceito do que vem a ser um vidro, aqui considerado como material derivado de elementos inorgânicos, não cristalinos e que apresentam um intervalo de transição vítrea (T_g). Apesar da validade de todas as definições e classificações apresentadas, a forma mais difundida e tecnologicamente utilizada para caracterizar os materiais vítreos envolve o conceito de temperatura de transição vítrea definida a partir de comportamento do material frente às variações de temperatura (KNIESS, 2001).

Como a temperatura de fusão, T_f , caracteriza uma material cristalino, a temperatura de transição vítrea, T_g , caracteriza um vidro. A temperatura de transição vítrea é definida como a temperatura onde ocorre a intercessão da curva para o estado vítreo e a curva do líquido super congelado. Logicamente, a curva do estado vítreo depende da taxa de resfriamento utilizada. Assim, podemos ter diferentes T_g para a mesma substância. Então se pode sumarizar da seguinte maneira: a T_g é uma temperatura representativa da faixa de transição vítrea e não é definida somente em função do material, mas também do processo térmico a que é submetido (KNIESS, 2001).

Segundo VOGEL (1985), a importância do processamento térmico pode ser confirmada quando valores de T_g , obtidos a partir de amostras de um mesmo material, submetidas a diferentes taxas de resfriamento são comparados. Além da diferença volumétrica, deve ser destacada a diferença de temperatura de transição vítrea apresentada pelos materiais vítreos, sendo que a taxa de resfriamento é inversamente proporcional a temperatura de transição vítrea.

No resfriamento lento o material apresenta contração volumétrica controlada até atingir a temperatura definida como temperatura de fusão. Neste ponto estão presentes no sistema tanto líquido quanto sólido. Com a

formação da fase sólida cristalina envolve a liberação de calor, a temperatura extrema permanecerá constante em T_f até que todo o líquido seja convertido a sólido. A cristalização ocorrerá sempre que existir um volume de núcleos de cristalização e que a taxa de crescimento destes núcleos seja elevada, o que depende em muito da velocidade de resfriamento, já que estão envolvidos mecanismos de difusão.

No resfriamento rápido não existe tempo para ocorrer a nucleação nem o crescimento de cristais, o que faz com que, mesmo a temperatura inferior a T_f , exista um material com estrutura não ordenada. Com o prosseguimento do resfriamento o líquido super-resfriado apresenta um aumento na viscosidade, com conseqüente redução da mobilidade iônica, até atingir o ponto em que o material passa a ser um sólido não cristalino ou material vítreo.

Durante o processo de obtenção do vidro, um evento de grande importância que pode ocorrer é a devitrificação, onde ocorre a cristalização não intencional, sendo o fato visto como defeito de fabricação. Nestes casos podem surgir cristais de tipos e tamanhos variados que denigrem a qualidade do produto, principalmente em se tratando de vidros óticos. Este fenômeno pode ter um outro enfoque no caso da cristalização controlada, gerando materiais conhecidos como vitrocerâmicos (VOGEL, 1985).

A devitrificação geralmente se processa na superfície da peça, de forma heterogênea e quase sempre incontrolável, além, de conduzir a uma quantidade de fases cristalinas muito menores que no caso dos vitrocerâmicos, que, por outro lado, apresentam a formação controlada de fases cristalinas, homogeneamente distribuídas no interior da estrutura do material (TOFFOLI, 1991). Na devitrificação ocorre geralmente a nucleação superficial de um vidro, não se obtendo assim um artigo ou peça com boas propriedades físicas.

3.5.1 Matérias-primas para fabricação do vidro

Na fabricação dos vidros podem ser empregadas matérias-primas naturais e sintéticas. Em ambos os casos a utilização depende da pureza, do custo envolvido e dos requisitos exigidos para o produto final. Um grande

número de matérias-primas é usado para a preparação dos vidros. Dada uma formulação particular é possível obter os óxidos desejados a partir de várias matérias-primas diferentes. Na prática, existem fatores limitantes como o custo e disponibilidade, bem como características físicas e químicas dos componentes.

Algumas matérias-primas naturais que têm sido empregadas na indústria vidreira, por razões econômicas, são as rochas magmáticas portadoras de álcalis: feldspatos, feldspatóides, fonolito e granito. Os fatores determinantes na escolha destas matérias-primas são o teor de ferro e de alumina presentes (NAVARRO, 1985; KLEIN, 1997; KREIDL E UHLMANN, 1983).

Os minerais tendem a ser mais variáveis e podem também conter impurezas. Isso deve ser levado em consideração ao introduzi-los na composição do vidro. Mudanças nas matérias-primas devem ser acompanhadas pelo ensaio de fusão para facilitar um fino ajuste dos componentes.

3.5.2 Composição química dos vidros

As composições individuais dos vidros são muito variadas, pois pequenas alterações são feitas para proporcionar propriedades específicas, tais como índice de refração, cor, viscosidade etc. O que é comum a todos os tipos de vidro é a sílica, que é a base do vidro.

De acordo com MAGELLA (1999), na formulação de um vidro, deve ser considerada a ação de determinados componentes no resultado final de suas propriedades físico-químicas. Os principais constituintes dos vidros podem ser agrupados de acordo com seu mecanismo de ação, a saber:

- a) **vitrificantes:** SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ;
- b) **fundentes:** Na_2O , CaO , K_2O , PbO , B_2O_3 , Li_2O ;
- c) **estabilizantes:** BaO , MgO , PbO , Al_2O_3 , ZnO ;
- d) **devitrificantes:** ZnO , MgO , BaO , ZrO_2 , TiO_2 .

A Tabela 3.2, citada no trabalho de SCHABBACH 1999, especifica as funções e características dos principais óxidos constituintes dos vidros.

Tabela 3.2 - Funções características dos principais óxidos constituintes dos vidros

Óxidos	Funções	Principais Características
SiO₂	Vitrificante	Principal constituinte na formação do vidro. Proporciona resistência química e elevada dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica do vidro.
PbO	Fundente Estabilizante	Diminui a temperatura de fusão e aumenta o brilho. Proporciona coloração e auxilia na obtenção de um baixo coeficiente de expansão térmica.
Na₂O	Fundente	Elevada atividade química; forte fundente.
Li₂O	Fundente	Elevada atividade química; forte fundente. Diminui o coeficiente de expansão térmica.
Al₂O₃	Estabilizante	Aumenta a resistência à abrasão e a viscosidade. Diminui o coeficiente de expansão térmica.
CaO	Estabilizante Devitrificante	Aumenta a resistência química e a dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica. Atua como fundente em temperaturas superiores a 1100 °C.
MgO	Estabilizante Devitrificante	Possui as mesmas características do CaO, além de aumentar a viscosidade do vidro; reduzir a tensão superficial.
ZnO	Estabilizante Devitrificante	Aumenta o brilho, a resistência química, a elasticidade. Diminui o coeficiente de expansão térmica dos vidros.
TiO₂	Opacificante Devitrificante	Melhora a resistência química. Aumenta a resistência à abrasão.
ZrO₂	Opacificante	Opacificante mais usado industrialmente. Estabilizador de cores.

Uma característica importante na formulação de uma mistura para a obtenção de um material vítreo é o ponto de fusão do material. Para que o processo torne-se economicamente viável, a fusibilidade deve ser considerada. Os fatores mais importantes na fabricação do vidro são a viscosidade dos óxidos fundidos e a relação entre esta viscosidade e a composição (KNISS, 2001).

Uma questão interessante na produção dos materiais vítreos é a possibilidade de utilização de matérias primas difíceis de serem reaproveitadas nos processos convencionais, como é o caso de resíduos industriais provenientes do setor de fundição.

3.5.3 Estudo da formulação de materiais vítreos

O estabelecimento da adequada composição da massa vítrea (proporções adequadas das matérias-primas de partida) pode ser solucionado pelo estudo termodinâmico do problema.

Para a obtenção de informações sobre as reações entre os óxidos que representam a parcela majoritária, a ferramenta a ser utilizada é o diagrama de fases, que constitui um método claro e conciso para a representação gráfica do equilíbrio para uma determinada composição e temperatura (KNISS, 2001).

No caso de subprodutos industriais e minerais, geralmente, a elevada quantidade e variedade de óxidos, na sua maioria com teores baixos, tornam difícil a interpretação termodinâmica. Para tornar viável a avaliação sugere-se considerar apenas os componentes majoritários (KNISS et al 2000 b).

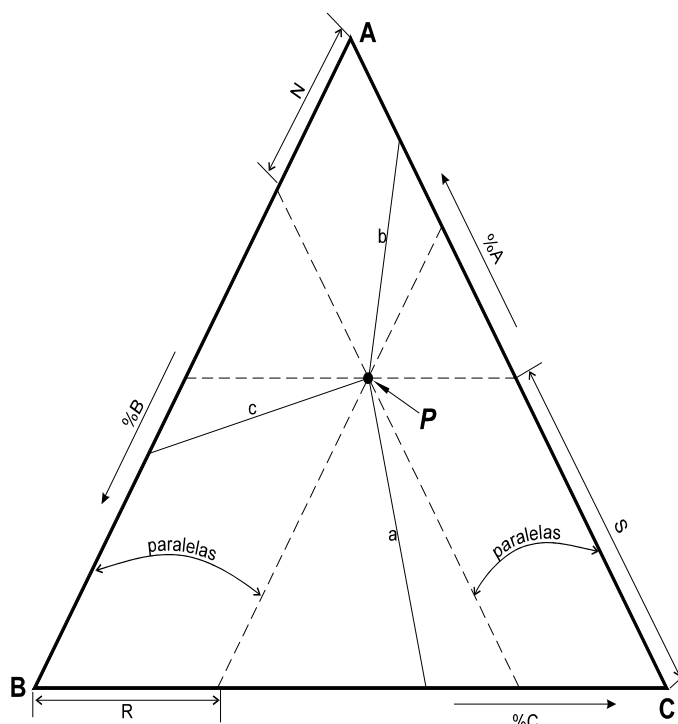


Figura 3.3 - Determinação das porcentagens composicionais de um ponto P no diagrama ternário de componentes A, B e C (KNISS, 2001)

As linhas “a”, “b”, “c” do diagrama ternário representado na Figura 3.3 ligam pontos eutéticos dos diagramas binários “AB”, “BC”, “AC”, a um ponto eutético representado tridimensionalmente no diagrama ternário, onde coexistem os componentes “A”, “B”, “C” e a fase líquida.

Para um ponto P, mostrado na Figura 3.3, podem-se calcular os percentuais de cada componente, pelas equações que seguem (regra da alavanca):

$$\begin{aligned} \% A &= SC / AC \\ \% B &= NA / AB \\ \% C &= BR / BC \\ \% A + \% B + \% C &= 100\% \\ X_A + X_B + X_C &= 1. \end{aligned}$$

3.6 MATERIAIS VITROCERÂMICOS

A existência freqüente na indústria vidreira de defeitos provocados pela cristalização indesejada em materiais vítreos fez com que se multiplicassem os esforços para conhecer quais eram as condições mais favoráveis para a estabilidade dos vidros com respeito à cristalização (NEVES, 1997). Com os conhecimentos adquiridos para prevenir a cristalização indesejada foram, posteriormente, úteis para produzi-la controladamente, obtendo-se assim vitrocerâmicos.

Vitrocerâmicos são sólidos policristalinos preparados pela cristalização controlada de vidros, ou seja, a partir de um material vítreo pode-se estabelecer um crescimento controlado de fases cristalinas no interior dessa rede vítrea mediante tratamento térmico conveniente. Cabe lembrar que, segundo definição já apresentada, vidros são materiais completamente não-cristalinos do ponto de vista cristalográfico, ou seja, não possuem qualquer tipo de ordem cristalina a longas distâncias atômicas.

Segundo STRNAD (1986), vitrocerâmicos são sólidos policristalinos contendo fase vítrea residual, obtidos a partir da fusão de vidros e posterior cristalização controlada. A diferença básica entre o processo de devitrificação e o de obtenção de vitrocerâmico é o controle da etapa de cristalização objetivando uma microestrutura final controlada. Os critérios para uma cristali-

zação controlada são: a) alta frequência de nucleação, b) núcleos uniformemente distribuídos no volume, c) uniformidade no tamanho dos cristais, d) pequena dimensão dos cristais, normalmente poucos microns.

Segundo MCMILLAN (1980), o processo de fabricação de materiais vitrocerâmicos, considerando globalmente, supõe três etapas: a) preparação de um vidro homogêneo que contenha elementos capazes de produzir núcleos para cristalização (etapa posterior do processo); b) moldagem do vidro para dar-lhe a forma desejada; c) aplicação de um tratamento térmico adequado para converter o vidro em um produto essencialmente cristalino, livre de tensões.

De acordo com VOGEL (1985), uma das características dos vidros para obtenção de materiais vitrocerâmicos é que estes contenham concentrações pequenas de aditivos que promovam a nucleação (catalisadores), tais como fluoretos, fosfatos, óxidos como TiO_2 , ZrO_2 , entre outros.

O processo de cristalização para obtenção de vitrocerâmicos é composto de duas etapas: nucleação e crescimento dos cristais. As propriedades dos vitrocerâmicos dependem de suas microestruturas, tais como: tamanho e forma dos cristais, homogeneidade, composição química da matriz, dos cristais e do tipo de fase cristalizada. As utilizações são as mais diversas, sendo funções destas propriedades. Dentre algumas, podem ser citadas: janelas de forno de microondas, com baixa perda dielétrica; placas para fogões elétricos; utensílios domésticos e culinários, com baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência ao choque térmico; trocadores de calor e ferramentas usináveis (STRNAD, 1986; McMILLAN, 1984). Estas propriedades estão correlacionadas diretamente com o sistema da composição do vidro.

A produção dos materiais vitrocerâmicos a partir da fusão e cristalização dos vidros, tem se mostrado interessante pela possibilidade do desenvolvimento de microestruturas diferenciadas, com tamanho de grão reduzido, orientação aleatória, com a presença de fase amorfa residual em quantidades diferenciadas, mas com porosidade reduzida (KNISS, 2000). Os vitrocerâmicos são caracterizados por uma grande diversidade em seu comportamento, sendo este o diferencial das propriedades obtidas em cerâmicas por processos conven-

cionais.

Com o surgimento da classe vitrocerâmicos (introduzidos comercialmente na década de 50), aliando características de vidros e sólidos cristalinos, abriu-se um novo campo na ciência dos materiais, direcionando a investigação das formas de produção de materiais, suas propriedades e seu emprego cada vez mais presente em áreas tão diversas como: indústria da construção, utensílios domésticos, indústria eletro-eletrônica e biocerâmica. A utilização de materiais vitrocerâmicos está condicionada às propriedades apresentadas pelo material. A obtenção de determinadas propriedades, por sua vez, está bastante relacionada ao processo de cristalização atuante e o seu controle. Nesse sentido, pode-se desenvolver materiais vitrocerâmicos com características adequadas as diversas formas de utilização (KNIESS, 2001).

3.6.1 Cristalização

Define-se a cristalização como sendo o processo através do qual se forma uma fase sólida estável, com arranjo geométrico ordenado, a partir de uma fase metaestável estruturalmente desordenada. A fase ordenada formada apresenta a mesma composição da fase desordenada (KNIESS, 2001).

NEVES (1997), resumizando o exposto por MINGARRO et al (1993) e NAVARRO (1985), relata que as substâncias vítreas quando são efetivamente resfriadas abaixo de sua temperatura “liquidus”, encontram-se congeladas em um estado de superesfriamento com um conteúdo energético maior que o correspondente a seu equilíbrio termodinâmico, podendo evoluir em condições favoráveis. Este fenômeno se dá em virtude da tendência do sistema em diminuir sua energia. Nestas circunstâncias, a diminuição de ΔG ocorre pela cristalização e é denominada de “devitrificação”, já que constitui um fenômeno que se opõe à própria natureza do vidro (KNIESS, 2001).

A cristalização envolve a atuação de dois mecanismos na formação dos cristais. Um deles é a nucleação ou formação de núcleos, onde o termo núcleo define-se por um agrupamento de átomos, com arranjo periódico e regular, mas sem planos de hábitos de crescimento. O outro mecanismo atuante

é o crescimento que, a partir dos núcleos formados, resultará na formação dos cristais, ou seja, agrupamentos de átomos num arranjo periódico e regular, com crescimento definido.

Quando a cristalização ocorre a partir de núcleos por todo o volume do vidro, esta é denominada cristalização volumétrica. A existência de elevada densidade de núcleos no volume é uma condição básica para a preparação de materiais vitrocerâmicos (NEVES, 1997).

Segundo MINGARRO et al (1993) a nucleação pode ser dividida em dois tipos:

Nucleação Homogênea: se os núcleos originam-se a partir dos próprios constituintes elementares, ou seja, da mesma composição química que a fase cristalina que se desenvolve sobre eles.

Nucleação Heterogênea: se os núcleos formam-se sobre as partículas já existentes de composição alheia ao dos elementos do cristal.

Nos processos de cristalização para a obtenção de vitrocerâmicos, são usuais a adição de agentes nucleantes nas composições originais, sobretudo para favorecer a cristalização, naqueles sistemas que dão lugar a vidros muito estáveis e, portanto, apresentam uma baixa tendência a cristalização. O uso de agentes nucleantes é geral, mesmo em vidros com alta tendência à cristalização (como os formados a partir de rochas, minerais e resíduos industriais). O uso se justifica mais para o refino da microestrutura e melhoria das propriedades mecânicas que para provocar a nucleação (RINCOM e ROMERO, 1996).

De acordo com STRNAD (1986), o grupo de agentes nucleantes que são normalmente adicionados nos vidros em quantidades pequenas (0,01 a 1% em massa), tais como, Ag, Au, Pt, Rh, Pd, Cu, têm baixa solubilidade em silicatos fundidos e seus íons dissolvem-se exibindo uma tendência a serem reduzidos ao estado metálico. O mecanismo de ação destes agentes nucleantes ao aumentar a taxa de nucleação da fase cristalina principal é, provavelmente, baseado na nucleação heterogênea.

Um segundo grupo de agentes nucleantes inclui aqueles que são adicionados aos vidros em grande quantidade (no máximo até 20% em massa) para alcançar o efeito requerido. Este grupo inclui agentes nucleantes típicos, especialmente TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , SnO_2 e um número de outras substâncias, como Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , sulfitos (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd), ou da combinação destas, as quais têm sido utilizadas como agentes nucleantes efetivos na iniciação da nucleação volumétrica (STRNAD, 1986). O conhecimento do mecanismo de nucleação envolvendo estes tipos de agentes nucleantes é limitado, já que envolve um número de variáveis dependentes das propriedades químicas e físicas dos mesmos, da composição do vidro inicial, do tratamento térmico e da história térmica.

3.7 FRITAS CERÂMICAS

Frita (ou vidrado fritado) é um vidro moído, fabricado por indústrias especializadas a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas. É aplicado na superfície do corpo cerâmico que, após a queima, adquire aspecto vítreo. Este acabamento tem por finalidade aprimorar a estética, tornar a peça impermeável, aumentar a resistência mecânica e melhorar ou proporcionar outras características. As fritas são os componentes mais importantes da maioria dos esmaltes industriais.

Um grande número de matérias-primas é usado para a preparação de esmaltes. Dada uma formulação particular é possível obter os óxidos desejados a partir de várias matérias-primas diferentes. Na prática, existem fatores limitantes como o custo e disponibilidade, bem como características físicas e químicas dos componentes. (Schabbach, 1999).

As matérias-primas são produtos químicos refinados ou minerais e, freqüentemente contêm mais de um dos óxidos requeridos no sistema vítreo. Os minerais tendem a ser mais variáveis e podem também conter impurezas. Isso deve ser levado em consideração ao introduzi-los na composição do esmalte. Mudanças nas matérias-primas devem ser acompanhadas pelo ensaio de fusão para facilitar um fino ajuste dos componentes. (Schabbach, 1999).

As matérias-primas freqüentemente são fundidas e resfriadas, transformando-se em fritas antes de serem usadas diretamente na barbotina do esmalte. No caso de componentes solúveis em água a fritagem é necessária. Materiais insolúveis podem ser usados juntos na fritagem ou como componente dos esmaltes. (Schabbach, 1999).

No caso de formulação de fritas, como os sistemas de composição são relativamente complexos, a previsão das propriedades físico-químicas torna-se difícil em função do maior número de componentes. Para a formulação de uma frita parte-se de uma fórmula em percentual óxido, seleciona-se as matérias-primas e se calcula suas respectivas quantidades em massa.

A formulação de uma frita deve levar em consideração a ação de determinados componentes no resultado final de suas propriedades físico-químicas. Os principais constituintes das fritas, de acordo com seu mecanismo de ação, são:

Vitrificantes: SiO_2 , B_2O_3 ;

Fundentes: Na_2O , K_2O , PbO_2 , B_2O_3 , Li_2O ;

Estabilizantes: CaO , BaO , MgO , PbO , Al_2O_3 , ZnO ;

Opacificantes: ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 ;

Divitrificantes: ZnO , CaO , BaO , MgO , TiO_2 .

Os óxidos podem, ainda, se classificar em óxidos formadores e modificadores de rede. Óxidos formadores são óxidos de elementos Si, B, P, As e G, caracterizados principalmente pela habilidade de um cátion do elemento se ligar com quatro, ou no caso do boro três, átomos de oxigênio. Independentemente de sua coordenação tetragonal ou triagonal no vidro, os elementos formadores de rede formam ligações muito fortes com o oxigênio. Os óxidos dos elementos formadores de vidro são todos capazes de existir no estado vítreo mesmo independentes e em combinação com outros óxidos. (Schabbach, 1999).

3.7.1 Processo de fritagem

A fritagem é a produção de um vidrado insolúvel pela fusão de algumas matérias-primas do esmalte. Ao produto final desse processo dá-se o nome de frita. Frita é uma mistura vítrea, fundida que é resfriada bruscamente em água ou ar. No resfriamento à água, a massa fundida transborda o nível da câmara caindo da cortina em um depósito com água à temperatura ambiente de onde solidifica e rompe em pequenos pedaços. O contato brusco da frita com a água dá àquela um aspecto granulado e esponjoso. A água de resfriamento, dado seu contato íntimo com a frita, dissolverá todos aqueles componentes solúveis em água que não alcançaram a insolubilização no processo do fritado. No resfriamento a ar, a frita fundida faz-se passar através de dois rodilhos laminadores refrigerado em seu interior por ar. Estes rodilhos laminam a pasta vítrea dando lugar a um produto delgado (laminado) que cai sobre um triturador vibrador que as reduz a pequenas escamas.

O processo de fritagem é freqüentemente usado para conferir insolubilidade às matérias-primas, inadequadas para formar uma suspensão aquosa requerida para carregar os componentes do esmalte.

Se materiais solúveis forem usados para preparar a barbotina de esmalte, estes são carregados para o interior do corpo cerâmico (biscoito) durante o estágio de aplicação. E, então, o esmalte será debilitado com relação a esses constituintes e problemas futuros ocorrem durante a secagem, quando os sais solúveis tendem a migrar de volta à superfície.

A fusão prévia de uma série de constituintes, também, remove gases como dióxido de carbono ou vapor d'água, que podem estar presentes numa forma combinada em muitas das matérias-primas. Se esses gases são liberados durante o estágio de queima do esmalte, as bolhas tenderão a produzir manchas e defeitos na superfície. O uso de uma frita também garante a homogeneidade dos componentes, o que ajuda na obtenção de uma distribuição homogênea do esmalte no produto.

A maioria das indústrias que fabrica fritas as fornecem para indústrias cerâmicas na forma de um vidro moído seco ou como uma barbotina

após fazer a moagem e adição de outros componentes.

As operações unitárias envolvidas na produção de fritas são relativamente simples: mistura, fusão e resfriamento. As várias matérias-primas na composição da frita são colocadas nos silos de estocagem, após ser feito o controle de qualidade. A dosagem normalmente é efetuada de forma automática e a mistura dos vários componentes é feita a seco.

A massa assim preparada é introduzida no forno e levada à completa fusão em torno de 1500°C por aproximadamente uma hora. A massa fundida incandescente é despejada em um reservatório cheio de água para ser resfriado bruscamente. Esse procedimento fragmenta a frita produzindo partículas angulares adequadas para o processo de moagem subsequente.

Os tipos de fornos usados para a fusão de uma frita variam na forma e tamanho. Pequenas quantidades de uma frita particular geralmente são produzidas em fornos de batelada, já para grandes quantidades de uma determinada formulação devem-se utilizar fornos contínuos similares aos usados na indústria do vidro. Esses fornos podem, ainda, ser fixos ou rotativos.

O tempo e a temperatura de queima dependerão do tipo de frita a ser produzido, mas a temperatura não deve ser tão alta ao ponto de perder grandes quantidades de certos óxidos voláteis. Ao contrário da fabricação do vidro, não é necessário eliminar todas as bolhas de gás da massa vítrea. O tempo de queima pode ser então reduzido ao ponto no qual o fundido tenha reagido a um grau aceitável. Quando o grau de homogeneização for alcançado é feito o descarregamento do forno (SCHABBACH, 1999).

Os vidrados fritados apresentam certas vantagens sobre os vidrados não fritados que justificam, por um lado, que nos revestimentos sejam utilizados somente eles, e por outro, a tendência a aumentar o teor de fritas em esmaltes em pavimento. As razões são as seguintes:

1 – Permite o emprego de PbO na composição, uma vez que a sua solubilidade e, conseqüentemente, sua toxicidade são reduzidas a valores mínimos, se é

utilizado em fritas de composição adequada;

2 – Para uma mesma composição, os vidrados fritados fundem e maturam em temperaturas e / ou tempos de queima menores que os não fritados, além de conferir ao produto acabado uma textura superficial mais lisa e brilhante;

3 – A operação de fabricação da frita, ao reduzir a temperatura e / ou o tempo de queima dos vidrados, possibilita o emprego de composições com teores de SiO_2 e Al_2O_3 mais elevados. Isto permite a obtenção de vidrados com melhores propriedades mecânicas e químicas;

4 – Os vidrados obtidos a partir de fritas que contém ZrO_2 em sua composição são de melhor qualidade e mais opacos que os obtidos através da adição de uma quantidade equivalente de silicato de zircônio durante a moagem do esmalte;

5 – É reduzida a tendência à sedimentação e / ou segregação apresentada por vidrados crus que contêm materiais de tamanho de partícula e densidade muito diferentes entre si.

3.7.2 Tipos de fritas cerâmicas

Muitos tipos de fritas, com diferentes características de fusão, brilho, opacificação e acabamento fosco atualmente estão disponíveis no mercado.

De acordo com suas características principais, as fritas podem ser classificadas conforme segue:

a) segundo ao tipo de produto a que vão ser destinadas:

- fritas para produtos de monoqueima porosa,
- fritas para produtos de biqueima tradicional,
- fritas para produtos de biqueima rápida,
- fritas para produtos de monoqueima grés,
- fritas corretoras, modificadoras, etc;

b) segundo o óxido fundente principal que compõe a frita:

- fritas de chumbo,
- fritas alcalinas,
- fritas alcalino térreas,

- fritas borácicas,
- fritas de zinco;

c) segundo o efeito produzido no vidrado final:

- fritas transparentes de chumbo,
- fritas transparentes sem chumbo,
- fritas opacas,
- fritas mates,
- fritas coloridas em fusão.

3.8 ESMALTES CERÂMICOS

Os esmaltes são camadas finas e contínuas fundamentalmente vítreas, preparadas a partir de misturas que fundem sobre superfícies cerâmicas e sobre metais, tendo como elementos principais as fritas, o caulim e a água. Sua natureza física e química é a de vidros duros, insolúveis e impermeáveis a líquidos e gases. Os esmaltes cerâmicos devem acoplar-se aos diferentes tipos de suportes, devem assim mesmo queimar a diferentes temperaturas e exibir propriedades específicas muito diversas. Estes ao serem moídos formam uma suspensão aquosa que é aplicada nas superfícies do suporte cerâmico, o que formará o vidrado após a queima, o qual é responsável pelo aspecto vítreo das mesmas. (Desenvolvimento de Produto Esmaltes Cerâmicos / SENAI-SC).

Os esmaltes cerâmicos podem ser constituídos por toda uma série de materiais entre os que se destacam: as fritas, os materiais que aportam necessidades específicas (opacificantes, corantes, etc.) e aditivos (suspensivos, defloculantes, ligantes, etc.).

Quanto ao tipo de formulação podem ser: fritado ou composto por matérias-primas cruas e os mistos. (Apostila Desenvolvimento de Produto Esmaltes Cerâmicos / SENAI-SC).

Um esmalte pode ser considerado um vidro no qual as propriedades são selecionadas para torná-lo compatível com um corpo cerâmico sobre o qual ele será aplicado (Maynard, 1980). Uma cerâmica, por sua vez, pode

ser definida como um material inorgânico não metálico, formado por um processo a alta temperatura.

Os objetos cerâmicos têm se tornado há centenas de anos indispensáveis na vida diária. Embora em muitos casos sejam adequados para alguns artigos, suas propriedades químicas e físicas produzem muitas vezes uma superfície final inadequada. Isso pode ocorrer por várias razões, como alta solubilidade, alta porosidade, resistência mecânica insuficiente ou aparência estética inadequada. Para ampliar a utilidade desses objetos é necessário cobrir a superfície com uma fina camada de material vítreo.

Os esmaltes, como os vidros, são considerados compostos de redes tridimensionais aleatórias, onde a unidade básica é obtida a partir de um óxido formador de vidro. Os interstícios da rede podem ser ocupados por uma extensa variedade de elementos, os quais modificam as propriedades físicas do vidrado. (MAYNARD, 1980).

Segundo MAYNARD (1980), os esmaltes são normalmente combinações complexas de silicatos e compostos boratos e devem satisfazer um certo número das seguintes condições:

- baixa solubilidade em água;
- compatibilidade com o corpo cerâmico sobre o qual será aplicado para evitar falhas como gretamento e lascamento;
- adequação à produção de efeitos decorativos indesejados;
- fusibilidade dentro do intervalo de temperatura requerido.

3.8.1 Propriedade dos esmaltes

3.8.1.1 Fusibilidade

A fusibilidade dos esmaltes deve ser tal que se forme o máximo de vidro líquido à temperatura na qual a peça será queimada. O conhecimento do ponto de fusão de um sistema não só é útil para desenvolver vidrados que formam fase líquida a baixas temperaturas, como também ajuda no desenvolvimento de esmaltes que não se modificam nas temperaturas em que o

produto será usado.

São vários os modificadores de fusibilidade de um esmalte, mas, entre eles destacam-se o óxido bórico, óxido de chumbo e alumina:

- **Óxido bórico**: em ausência de álcalis, a adição de óxido de bórico à um vidro de sílica aumenta o coeficiente de expansão e abaixa a temperatura de fusão devido à substituição da rede tetraédrica da sílica pela rede triangular de óxido bórico. Por outro lado, na presença de álcalis o boro entra em coordenação tetraédrica e reduz o coeficiente de expansão, mas não modifica a estrutura desejada, sendo, portanto, um excelente fundente.
- **Óxido de chumbo**: a introdução de óxido de chumbo, bem como de alcalinos e alcalinos terrosos abaixa, o ponto de fusão. O efeito do PbO nos vidrados o torna um fundente tradicional. Pode-se adicionar chumbo à sílica em quantidades muito maiores do que se espera tratando-se de um metal bivalente, sem causar devitrificação. No entanto, devido as suas propriedades tóxicas, é desejável reduzir ao mínimo sua utilização.
- **Alumina**: a substituição de SiO_2 por alumina em alta concentração aumenta o ponto de fusão.

3.8.1.2 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade importante dos esmaltes, pois determina a qualidade da superfície da peça cerâmica e a ocorrência ou ausência de vários defeitos.

Assim que uma pequena quantidade de fase líquida é formada, a viscosidade exerce uma forte influência em todos os processos subsequentes a altas ou baixas temperaturas. É ela que controla o êxito de diversos processos realizados a temperaturas diferentes e determina a extensão em que o esmalte pode fluir sobre a peça para formar uma capa uniforme sem que haja escorrimento ao longo das superfícies inclinadas.

Durante a formação do esmalte a partir de seus compo-

nentes, a viscosidade determina também a facilidade de escapamento de bolhas de gás, desprendidas durante as reações de queima. Assim, o intervalo de queima de um vidrado está relacionado com a magnitude de variação da viscosidade com a temperatura. E é essa variação que influencia diretamente a trabalhabilidade, elaboração e redução de tensões nos vidrados. (STEFANOV, 1988)

Qualquer aditivo com efeito enfraquecedor na estrutura vítrea, como os óxidos alcalinos e elementos de transição, são adequados para reduzir a viscosidade. O efeito dos óxidos intermediários depende de suas funções como formadores ou modificadores. A função do óxido bórico depende de sua concentração e de seu número de coordenação. O tamanho dos íons e em particular a extensão de sua polaridade também têm uma importante função.

3.8.1.3 Opacidade e brilho

A aparência dos esmaltes depende da reflexão, transmissão e modificações das propriedades da luz incidente em sua superfície. As características ópticas mais importantes são aquelas relacionadas ao percentual de reflexão que determina o brilho, ao percentual de luz transmitida que determina a cor, profundidade, saturação, e à fração de luz transmitida difusamente que determina a opacidade.

O poder de opacificação depende do espalhamento da luz pelas partículas ou núcleos e está diretamente relacionado ao tamanho, forma, concentração e índice de refração de um agente opacificante. Para a maioria dos vidrados cerâmicos de silicatos e borossilicatos, o índice de refração está entre 1,48 e 1,65. Assim, os agentes opacificantes devem ter um índice de refração relativamente superior a este valor.

Os opacificantes devem ter alta inércia química e insolubilidade na matriz vítrea a baixas temperaturas, precipitar no intervalo de resfriamento do vidrado e apresentar uma alta solubilidade na temperatura de fusão. Os agentes opacificantes mais comuns nos sistemas vítreos são óxido de zircônio, dióxido de titânio e os óxidos de cálcio e de zinco, a altas concentrações.

O brilho, propriedade de uma superfície refletir diretamente a luz, depende basicamente da rugosidade superficial e absorbância. Quanto maior for o brilho, mais fácil será a identificação de defeitos superficiais, e quanto menor for este, os defeitos podem ficar mascarados e não serem identificados.

O grau do brilho das superfícies pode ser medido através do comportamento da reflexão da luz em superfícies com instrumentos chamados brilhaômetros, segundo normas internacionais. O valor numérico fornecido corresponde à reflexão da superfície quando é incidido sobre a mesma um luz com ângulo de incidência determinado. Para alcançar bons resultados de medida a superfície deve ser plana, livre de estruturas, e uniforme para medidas comparáveis.

3.8.1.4 Dureza

A dureza está relacionada à resistência mecânica de um material. Ela pode ser definida como a resistência de um corpo ao ser penetrado por outro (Navarro, 1984). Um dos primeiros critérios para avaliar a dureza de um material foi através da utilização da escala de Mohs, que é uma escala de valores crescentes de resistência ao risco de dez minerais. A dureza de um material é classificada de acordo com um número abaixo do número do mineral da escala que riscou sua superfície. Esta escala não é, no entanto, suficientemente sensível para avaliar pequenas diferenças entre diferentes vidrados que geralmente ocupam a posição compreendida entre a apatita (dureza 5) e o quartzo (dureza 7). Mas, pode ser usada para fornecer uma indicação aproximada sobre a dureza dos vidrados.

3.8.1.5 Preparação e aplicação de esmaltes

É comum utilizar, entre o suporte cerâmico e o esmalte, uma camada intermediária denominada engobe, normalmente constituída de feldspatos, elementos fundentes, quartzo argilominerais (Parmleee, 1973), (Schabbach, 1999). O engobe tem a função de cobrir pequenos defeitos de cor ou textura da superfície do suporte, fornecendo um fundo mais homogêneo para a aplicação do esmalte, além de promover uma melhor aderência do esmalte ao suporte.

Também é utilizado como forma de ajustar o coeficiente de dilatação térmica do suporte do esmalte.

Os esmaltes quase sempre são aplicados sobre a peça na forma de suspensão aquosa. O substrato absorve água e a camada é seca ao ar antes da operação de queima. A suspensão de esmalte é feita pela mistura e moagem com água, em proporções determinadas dos materiais componentes, para ajustar a densidade e viscosidade e obter uma camada de espessura desejada.

As partículas de fritas devem ser primeiro moídas para então fazer o esmalte. O equipamento utilizado para fazer isto é um moinho de bolas ou moinho excêntrico.

A adição de outras matérias-primas na obtenção do esmalte, como argilas, corantes e opacificantes, pode ser feita em qualquer estágio do ciclo de moagem dependendo de suas características físicas. O tamanho de partícula e sua distribuição no esmalte moído são de grande importância para a natureza da suspensão produzida, afetando a aplicação e a queima das peças esmaltadas. (Schabbach, 1999).

Após a operação de moagem ou mistura, o esmalte deve ser peneirado para remover materiais não suficientemente moídos. Nesse ponto, o esmalte é normalmente estocado. Quando um material denso como frita ou chumbo são moídos e suspensos em água, tenderá a sedimentar mais rápido do que os outros sólidos.

Muitos materiais coloidais são utilizados nas suspensões e eliminados na queima do esmalte. Certos sais solúveis ou eletrólitos, que podem estar presentes em pequenas quantidades nas argilas ou podem ser adicionados intencionalmente, têm um efeito sobre a viscosidade da suspensão. Sais que aumentam a viscosidade do esmalte são conhecidos como floculantes. Os mais utilizados são os sulfatos de cálcio ou magnésio e cloreto de cálcio. O efeito contrário é alcançado com o silicato de sódio, carbonato de sódio, que são referidos como defloculantes. (Schabbach, 1999).

Após a produção do esmalte com propriedades requeridas é

possível cobrir o suporte cerâmico com essa suspensão de várias maneiras diferentes. Dentre os vários tipos de esmaltes industriais, segundo Schabbach, (1999), destacam-se:

- **Véu Cascata:** é uma técnica de esmaltação em que o esmalte desliza continuamente num plano inclinado, em aço inoxidável polido. Normalmente na esmaltação de azulejos se usa dois véus sucessivos dispostos um contra o outro numa distância aproximada de 30-40 cm. O véu cascata tem a vantagem de eliminar possíveis bolhas de vidro no percurso até o suporte;
- **Véu Campana:** é um tipo de aplicação de esmalte no qual o véu é formado sobre uma superfície convexa, na forma de uma taça invertida de aço inox, criando um véu semicircular. Esse tipo de esmaltação mantém-se bem constante e apresenta facilidade de limpeza do equipamento, porém apresenta menos flexibilidade de operação devido ao menor número de parâmetros de regulação. É usado em suportes porosos que exigem esmaltes de alta densidade e viscosidade;
- **Discos:** na esmaltação através de discos, o esmalte é alimentado por meio de um cano de aço inox perfurado, localizado num eixo, sobre o qual são instalados discos de material plástico distanciados um do outro. Esses discos permitem a passagem do esmalte através de centrifugação, lançando na forma de minúsculas partículas de acordo com a rotação empregada. A superfície obtida não é lisa e, portanto, neste tipo de equipamento, não podem ser utilizados esmaltes muito viscosos. É muito utilizada na esmaltação de pisos de monoqueima, pois permitem o trabalho com esmaltes de alta densidade.

3.8.1.6 Secagem, queima e resfriamento dos esmaltes

Após a obtenção de uma camada satisfatória, o esmalte deve ser secado antes da operação de queima. A velocidade de secagem das linhas automatizadas requer que o excesso de água seja removido tão rápido quanto possível, embora isso possa produzir uma ruptura da superfície pelo vapor de água que escapa, principalmente quando endurecedores são adicionados na composição do esmalte. (Maynard, 1980 e Schabbach, 1999).

A operação de queima não deve somente fundir o esmalte, mas, também, permitir que ele flua homogêneamente sobre a superfície com a eliminação de bolhas de gás. Fornos a rolos são os geralmente usados para queimar esmaltes na indústria, embora a queima em fornos intermitentes seja ainda usada para produções de baixa escala. As peças a serem queimadas são conduzidas dentro da zona de queima a uma velocidade limitada pela taxa a qual o corpo ou esmalte pode ser aquecido sem trincar.

A temperatura de queima de um esmalte pode estar entre 900°C, para produtos decorativos com alto teor de chumbo, e acima de 1450°C, para esmaltes mais duros para porcelanas. (Maynard, 1980 e Schabbach, 1999). O objetivo comum é transmitir progressivamente ao esmalte a quantidade de energia térmica necessária para secar totalmente o esmalte e o corpo, fundir o esmalte, dar ao esmalte fundido o tempo de reagir e expulsar todos os gases, e unir o esmalte à superfície do corpo cerâmico. Por fim, o ciclo de resfriamento deve ser rápido o suficiente para limitar a devitrificação se uma superfície com alto brilho é exigida, ou deve ser lento o suficiente para permitir alguma cristalização na superfície mate é requerida. (Apostila de desenvolvimento de produto Esmaltes Cerâmicos - SENAI /SC)

Com o aumento da temperatura os componentes mais fundentes do esmalte amolecem e auxiliam na união do corpo aos constituintes ainda não fundidos. A fusão dos componentes mais refratários segue, então, até o amolecimento, carregando em suspensão os opacificantes e corantes. Os componentes fundidos reagem entre si para formar a composição final do vidrado. Este estágio pode ser rico em desenvolvimento de bolhas provenientes da liberação de dióxido de carbono, oxigênio ou ar retido no corpo. Essas reações devem finalmente cessar quando o esmalte ainda está na forma líquidas, para permitir que imperfeições na superfície causadas pelo escapamento de gases possam desaparecer, produzindo uma superfície perfeita. (Apostila de desenvolvimento de produto Esmaltes Cerâmicos - SENAI /SC)

O processo de resfriamento precisa ser com taxas controladas para evitar trincas no corpo. Se o resfriamento for muito rápido, a superfície

da peça perderá mais calor rapidamente, contrairá mais do que o interior, que ainda permanecerá aquecido, e tensões resultantes causarão o trincamento do corpo. (Apostila de desenvolvimento de produto Esmaltes Cerâmicos - SENAI /SC).

3.8.1.7 Tipos de esmaltes

3.8.1.7.1 Esmaltes com chumbo

A incorporação de óxido de chumbo produz um esmalte fundente que tem uma baixa viscosidade a baixas temperaturas, devido as suas excelentes propriedades fundentes.

A principal barreira ao uso chumbo é seu alto grau de toxicidade quando absorvido pelo corpo humano. Mesmo com os problemas de toxicidez, o óxido de chumbo é ainda bastante utilizado pelo fato de produzir um ótimo brilho, proporcionando, ainda, uma melhor fluidez e elasticidade ao vidrado final.

3.8.1.7.2 Esmaltes sem chumbo

Os esmaltes sem chumbo oferecem algumas vantagens comparando-se com os de chumbo. Esses esmaltes são mais limpos, fornecem cores mais fortes, e quando opacificados, produzem um branco melhor. Em esmaltes que não contém chumbo, os óxidos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, juntamente com óxido bórico, são usados para produzir a ação fundente, pois estes formam eutéticos a baixas temperaturas.

Em geral, esses esmaltes não têm alto brilho e apresentam um menor intervalo de queima. Assim como o óxido de chumbo não pode ser usado em esmaltes com altas temperaturas de maturação, devido à volatilização, uma certa quantidade de ácido bórico também é perdida nessas temperaturas.

Esmaltes sem chumbo e de baixa temperatura de maturação, que deve conter altos níveis de óxidos álcalis, são pouco usados. Seu uso é restrito pela sua dilatação térmica, e somente é usado quando o trincamento é desejado como um efeito decorativo.

Capítulo IV

MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais relacionados a este trabalho foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. As análises de Fluorescência de Raios X foram realizadas junto ao Centro de Tecnologia em Cerâmica, em Criciúma (SC). As Análises Térmicas foram feitas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP) e as análises mineralógicas no Laboratório de Caracterização Microestrutural da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.1 ESQUEMA DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL

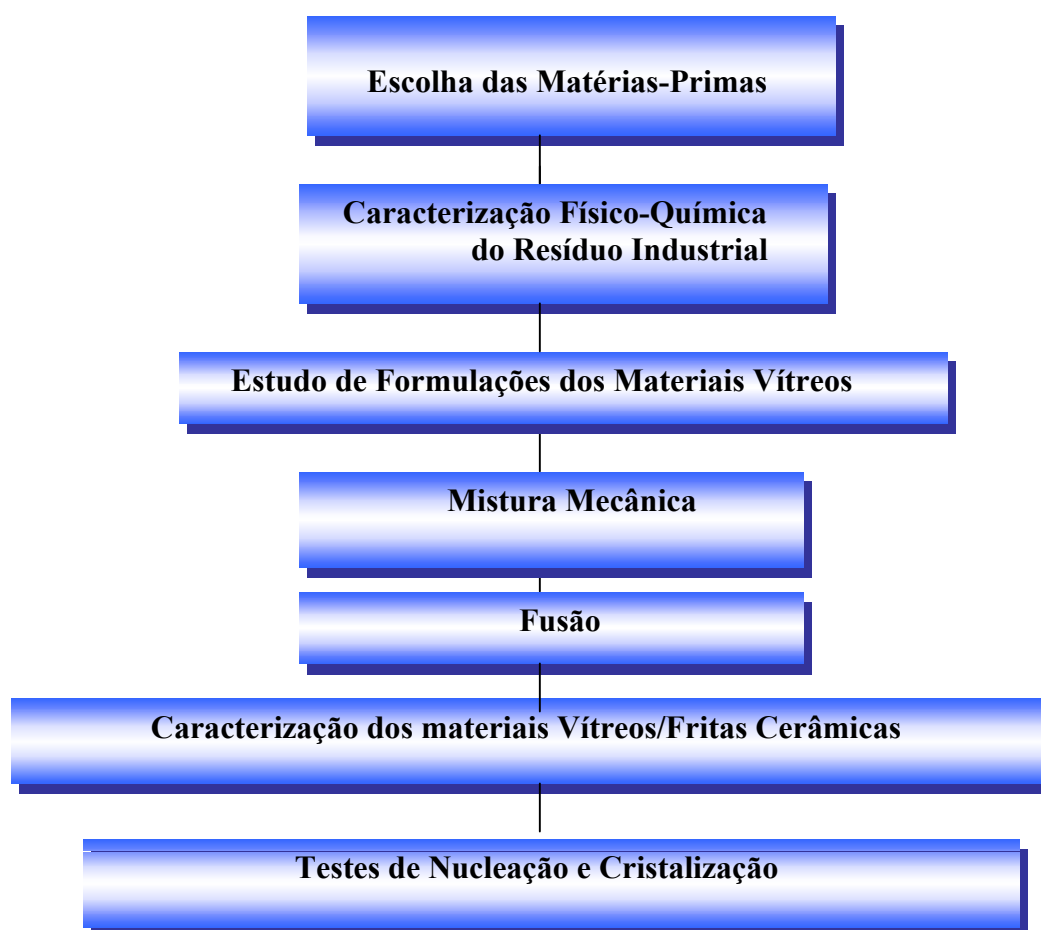


Figura 4.1 - Fluxograma que resume as atividades realizadas

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO INDUSTRIAL

O resíduo industrial refratário (Figuras 4.2a e 4.2b) utilizado neste trabalho é proveniente de uma empresa localizada na região do Sertão do Imaruím, Município de São José (SC). O mesmo é resultante do processo de fabricação de peças de ligas leves por fundição de precisão.



Figuras 4.2 (a) e (b) - Resíduo refratário utilizado no trabalho

4.2.1 Técnica de Fluorescência de Raios X (FRX)

Para se utilizar um resíduo como subproduto visando uma determinada aplicação, o primeiro passo a ser executado é analisar a composição química do material. De posse da porcentagem de seus constituintes, pode-se, então, agregar um valor ou uma finalidade que justifique sua utilização.

A técnica de fluorescência de raios X é bastante utilizada na análise química de matérias-primas minerais, como também de resíduos industriais. A técnica baseia-se na excitação de todos os elementos químicos presentes numa amostra, através de um feixe policromático de raios X. A absorção de raios X produz íons excitados eletronicamente que retornam ao seu estado base, pela

transição de elétrons de camadas mais energéticas. Então, um íon excitado com uma vacância na camada K é produzido, quando passa a absorver radiação com comprimento de onda menor que 0,14 Å.

Após um breve período, o íon retorna ao seu estado base por meio de uma série de transições eletrônicas, caracterizadas pela emissão de raios X (fluorescência) de comprimento de onda idêntico àquele resultante da excitação produzida pelo bombardeamento de elétrons. A absorção requer uma completa remoção de elétrons e a emissão envolve a transição de um elétron de uma camada de nível energético maior para uma inferior do átomo, mas o comprimento das linhas fluorescentes é um pouco maior que o comprimento de onda proveniente da absorção (SKOOG; LEARY, 1992).

Segundo NAVARRO (1993), as radiações fluorescentes são características dos elementos que a emitem, permitindo assim identificá-los. A concentração de um elemento é determinada por comparação entre a intensidade da linha característica respectiva e a intensidade da mesma linha numa amostra que contém o elemento em quantidade conhecida. A técnica se aplica às amostras sólidas ou líquidas, e pode ser utilizada para análise química de elementos majoritários e minoritários.

A determinação da composição química do resíduo industrial utilizado neste trabalho foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios X no CTC MAT - Centro de Tecnologia em Cerâmica (Criciúma-SC), num equipamento Philips. Para a obtenção da amostra vítrea utilizou-se uma mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio como fundente.

4.2.2 Ensaio de periculosidade

Para avaliar a periculosidade do material refratário foram realizados testes de lixiviação e solubilização no subproduto industrial.

A lixiviação foi realizada segundo a NBR 10005 (1987), com extração da fase sólida com água deionizada na proporção de 1:16. Os ensaios foram realizados em amostras com granulometria inferior a 9,5 mm. As deter-

minações dos elementos nos lixiviados foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com forno grafite (Cd), vapor frio (Hg) e chama para os demais elementos.

4.3 ESTUDO DAS FORMULAÇÕES DOS MATERIAIS VÍTREOS

Normalmente as tentativas para utilização de resíduos para produção de vidros são inúmeras e apresentam algumas dificuldades para a obtenção de um bom resultado.

Com base no diagrama de fases ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, representado na Figura 4.3, determinou-se oito composições de materiais vítreos nas quais foram adicionadas percentuais do subproduto industrial, conforme mostra a Tabela 4.1.

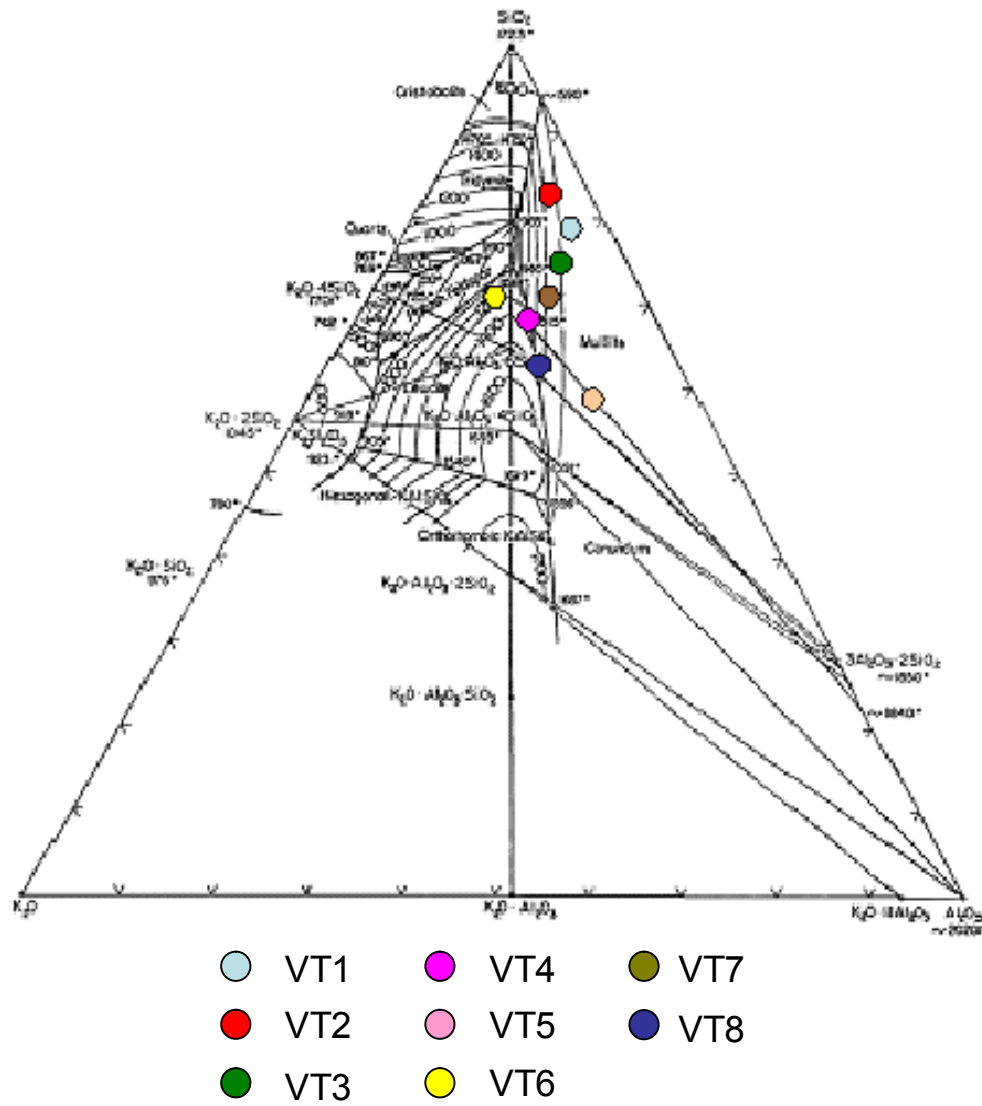


Figura 4.3 - Diagrama ternário do sistema K₂O-Al₂O₃-SiO₂ (McHALE *et al.*, 1996)

Tabela 4.1 - Formulações dos materiais vítreos estudados

Vidros	Resíduo (g)	SiO ₂ (g)	Na ₂ O (g)	Al ₂ O ₃ (g)	K ₂ O (g)	LiO ₂ (g)
VT 1	20	56	12	8	4	0
VT 2	10	58,5	18	9	4,5	0
VT 3	10	54	20,25	9	6,75	0
VT 4	10	45	24,75	9	11,25	0
VT 5	10	44,3	13,5	18,1	13,8	0
VT 6	10	46	23,75	8	12,25	0
VT 7	10	45	24,75	9	11,25	1
VT 8	20	40	22	8	10	1

4.4 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS

Os materiais vítreos foram obtidos através da fusão de misturas vítreas com a adição em massa de 10% (VT7) e 20% (VT8) de resíduo refratário.

As misturas 10 e 20%, respectivamente, foram submetidas à calcinação na temperatura de 700° C durante duas horas em forno mufla, a fim de decompor os compostos carbonatos e nitratos presentes em sua composição (transformar Na₂CO₃ e KNO₃ em Na₂O e K₂O, respectivamente).

A fusão foi realizada em cadinho de ZAS (zircônia-alumina-sílica). As composições em estudo foram fundidas em forno Botton Loading (Schaly), Figura 4.4, sob ciclo térmico que apresentou um patamar de 800 °C durante 1 hora, onde ocorre a decomposição dos carbonatos e nitratos que eventualmente ainda estiverem presentes, e 1.500 °C, por aproximadamente duas horas, para homogeneização da massa vítrea.



Figura 4.4 - Forno de fusão utilizado a para obtenção dos materiais vítreos

Numa primeira etapa, os materiais vítreos foram vazados em placa de inox com chapa de mesmo material para evitar a devitrificação, conforme ilustra a Figura 4.5. Características como a viscosidade de envase, transparência, homogeneidade e ausência de bolhas foram consideradas.



Figura 4.5 - Processamento do material vítreo desenvolvido

Com o objetivo de obter uma maior quantidade de material, como tam bém processar os mesmos através do processo de fritagem, algumas formulações foram também resfriadas bruscamente em água.

4.5 TRATAMENTO TÉRMICO - Testes de nucleação e crescimento cristalino

Além do objetivo principal do trabalho, que é a obtenção de fritas cerâmicas com a utilização do resíduo refratários, buscou-se também realizar alguns testes de cristalização controlada desses materiais, para verificar também a possibilidade da obtenção de materiais vitrocerâmicos ou fritas opacificadas.

O controle microestrutural de um material vitrocerâmico, por meio de um processo de cristalização controlada, consiste em uma grande ferramenta para o monitoramento das propriedades do mesmo. Para isto, necessita-se avaliar o comportamento do material em relação à mudança de determinados parâmetros, como tempo de nucleação e cristalização.

Os testes foram realizados a partir dos dados de temperatura obtidos nas análises térmicas dos vidros obtidos, num forno tipo Lab-0.36/TB-1300°C. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros utilizados.

Tabela 4.2 -Tratamentos térmicos realizados nas amostras de materiais vítreos

Tratamento Térmico	Material de Partida	Parâmetros	Material Obtido
T1	VT 7	700°C / 30 minutos	VTC 7 -1
	VT 8		VTC 8- 1
T2	VT 7	600°C / 30 minutos	VTC 7 -2
	VT 8		VTC 8- 2
T3	VT 7	650°C / 30 minutos	VTC 7 -3
	VT 8		VTC 8 - 3
T4	VT 7	600°C / 120 minutos	VTC 7 -4
T4	VT 8		VTC 8 -4

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS

4.6.1 Análise térmica diferencial

Os vidros obtidos (VT7 e VT8) foram caracterizados através de análise térmica diferencial com o objetivo de verificar características como o comportamento durante o aquecimento, caracterizar o intervalo de transição vítrea, no qual consta a temperatura de transição vítrea (T_g), e avaliar a tempera-

tura de cristalização.

O equipamento utilizado para o estudo do comportamento térmico do vidro através de ATD foi um Netzasc, modelo 409 C. Ambos os cadinhos utilizados, porta amostra e de referência, foram de alumina, sendo o ensaio realizado em atmosfera ao ar com taxa de aquecimento de 20° C/min.

4.6.2 Difratometria de Raios X

A técnica de difratometria de raios X foi empregada neste trabalho com o objetivo de verificar o estado amorfo dos vidros desenvolvidos, como também o comportamento dos mesmos frente ao tratamento térmico realizado. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30 mA.

Para caracterização dos materiais, as amostras em pó, com granulometria inferior a 45 μm , foram compactadas em um porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar efeitos de orientação preferencial. As condições de análise foram: passo de 0,05°, tempo de passo de 1s e intervalo de medida, em 2 θ , de 10 a 80°. Para identificação das fases presentes, utilizou-se o banco de dados JCPDS.

Capítulo V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO INDUSTRIAL

5.1.1 Análise química do resíduo industrial

A Tabela 5.1 apresenta a análise química do resíduo refratário obtida por meio da técnica de fluorescência de Raios X. De acordo com a análise realizada, observa-se que o resíduo refratário apresenta um elevado percentual de Al_2O_3 (31,11%) e de SiO_2 (22,22%), caracterizados como principais componentes para a formação de materiais vítreos. O Al_2O_3 atua como estabilizante, aumenta a resistência à abrasão e a viscosidade do material fundido. Também exerce a função de diminuir o coeficiente de expansão térmica. O SiO_2 é um vitrificante, caracteriza-se como o principal constituinte na formação do vidro, proporciona resistência química e elevada dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica do vidro.

Tabela 5.1 - Análise química do resíduo refratário

ELEMENTO	PORCENTAGEM (%)
Al_2O_3	31,11
ZrO_2	30,42
SiO_2	22,22
TiO_2	4,23
Fe_2O_3	3,98
K_2O	2,81
P_2O_5	1,96
SO_3	1,12
Cão	0,66
MnO	0,47
HfO_2	0,28
NbO	0,27
V_2O_5	0,15
Y_2O_3	0,14
Cr_2O_3	0,13
SrO	0,05

5.1.2 Ensaios de periculosidade

Na Tabela 5.2 são apresentados os ensaios de lixiviação do subproduto industrial. De acordo com a NBR 10.004, nos parâmetros analisados, o resíduo foi classificado como material não perigoso.

Tabela 5.2 - Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato lixiviado, segundo NBR 10005, na amostra do resíduo refratário

Parâmetros	Concentração	Limite Máximo Permitido no Extrato mg/L	Método Analítico
Arsênio	ND*	5,0	Absorção atômica
Cádmio	ND*	0,5	Absorção atômica
Chumbo	ND*	5,0	Absorção atômica
Cromo	ND*	5,0	Absorção atômica
Mercúrio	ND*	0,1	Absorção atômica

* ND = não detectável.

5.2 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS

A etapa de obtenção dos vidros mostrou que a escolha das matérias-primas e o estudo das condições de tempo e temperatura são fatores fundamentais para o controle da homogeneidade e viscosidade da massa vítrea. Composições com viscosidade muito baixa tendem a apresentar fervura durante o processo de fusão, provocando reações com o cadinho.

Uma solução para tal problema seria a diminuição da temperatura de fusão, o que implicaria, porém, em uma massa vítrea não homogênea. Desta forma, parâmetros de temperatura e tempo de fusão foram rigorosamente controlados a fim de evitar problemas como o citado.

A Tabela 5.3 apresenta as características visuais observadas em relação ao processo de fusão das composições vítreas em estudo. Observa-se que apenas as formulações referentes aos materiais VT7 e VT8 apresentaram viscosidades adequadas para o envase. Em função disso, estas serão as amostras caracterizadas nesse trabalho.

Tabela 5.3 - Estudo de formulações vítreas

Formulação	Característica
VT 1	Não apresentou viscosidade suficiente para envase.
VT 2	Não apresentou viscosidade suficiente para envase.
VT 3	Apresentou uma menor viscosidade que as formulações VT1 e VT2, mas ainda insuficiente para o envase total.
VT 4	Ocorreu reação entre a mistura vítrea e o cadinho utilizado, vertendo em muito pequena quantidade.
VT 5	Não apresentou viscosidade suficiente para envase.
VT 6	Não apresentou viscosidade suficiente para envase.
VT 7	É a mesma formulação VT 4, porém com 1% a mais de óxido de lítio na sua composição. Apresentou viscosidade suficiente para envase.
VT 8	Apresentou viscosidade suficiente para envase.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS

Os vidros obtidos com adição do resíduo industrial apresentaram visualmente um aspecto transparente, porém levemente amarelado, conforme apresentado nas Figuras 5.1 a e b (VT7 e VT8).



Figura 5.1(a) Vidro VT7



Figura 5.1 (b) Vidro VT8

5.4.1 Difratometria de Raios X

As curvas de difração de raios X, comprovando o estado vítreo como resultado do produto de fusão da composição em estudo, estão apresentados nas Figuras 5.2 (VT7) e 5.3 (VT8).

Observou-se através do difratograma que os materiais apresentaram características estruturais derivadas de um processo de resfriamento suficientemente rápido a fim de garantir a máxima ausência de ordenação estrutural dos vidros.

Isto quer dizer que não houve o processo de devitrificação indesejado na obtenção destes materiais, pois os vidros não apresentaram qualquer pico cristalino em seu respectivo difratograma.

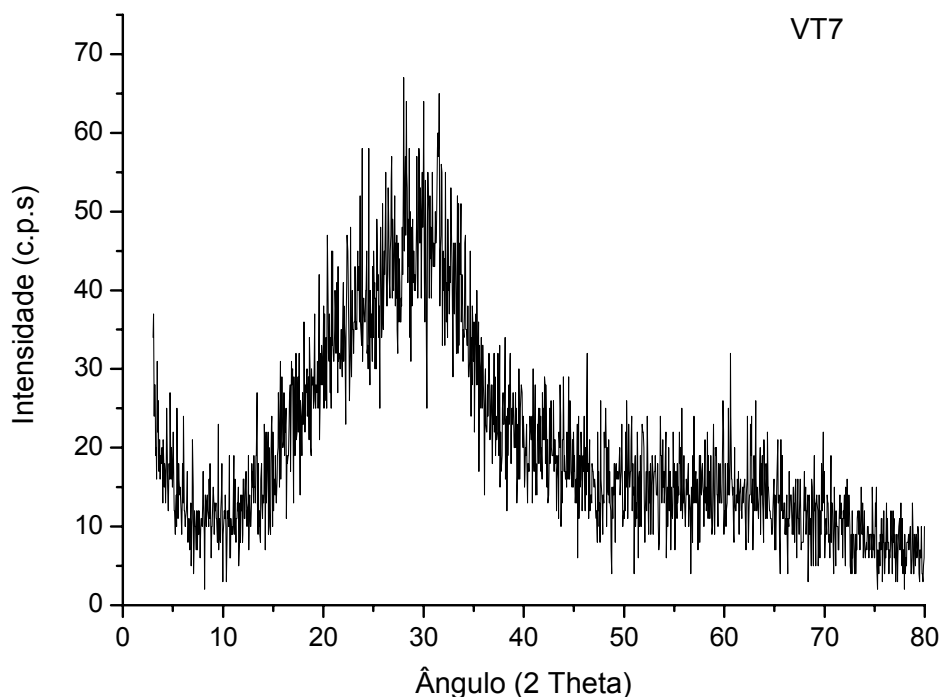


Figura 5.2 – Difratometria de Raios X do material vítreo VT7

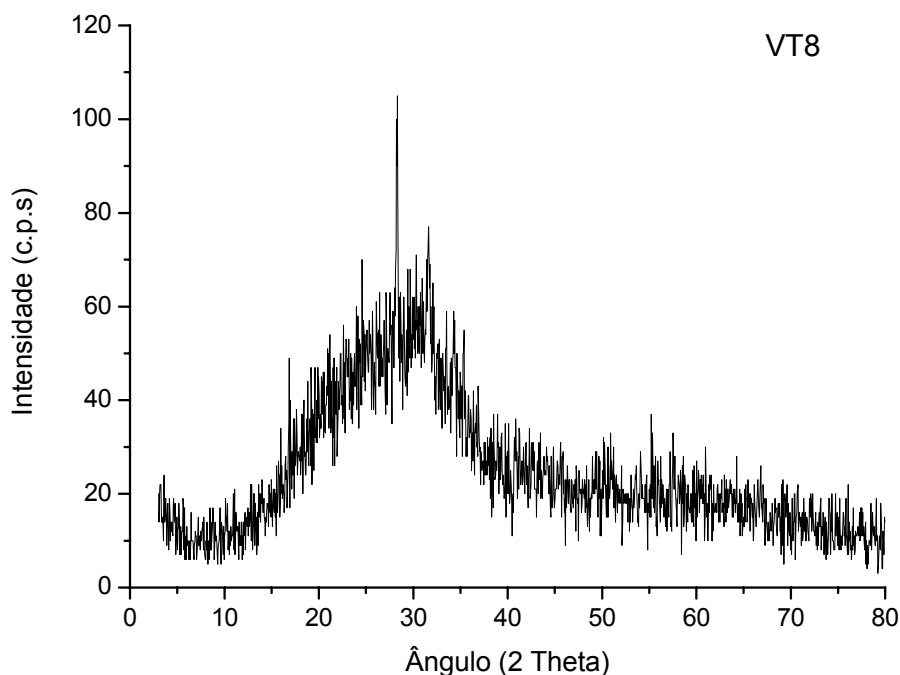


Figura 5.3 - Difratometria de raios X do material vítreo VT8

5.4.2 Análise Térmica Diferencial (ATD)

Os termogramas representados nas Figuras 5.4 e 5.5 referem-se as Análises Térmicas Diferenciais e Termogravimétricas das amostras VT7 e VT8, mostrando o comportamento térmico dos vidros.

As análises também mostraram que a temperatura de transição vítrea encontra-se em torno de 500°C, tanto para VT7 como para VT8. Não foi possível definir picos referentes a temperatura de cristalização das amostras, devido provavelmente a taxa de aquecimento adotada.

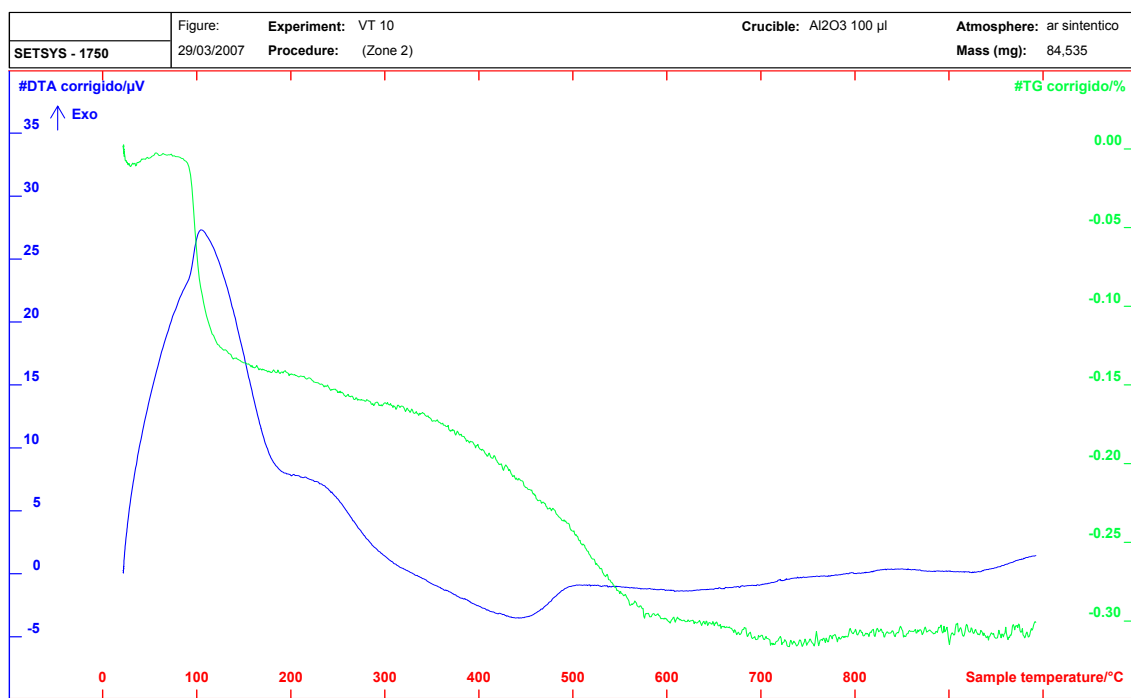


Figura 5.4 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra VT7

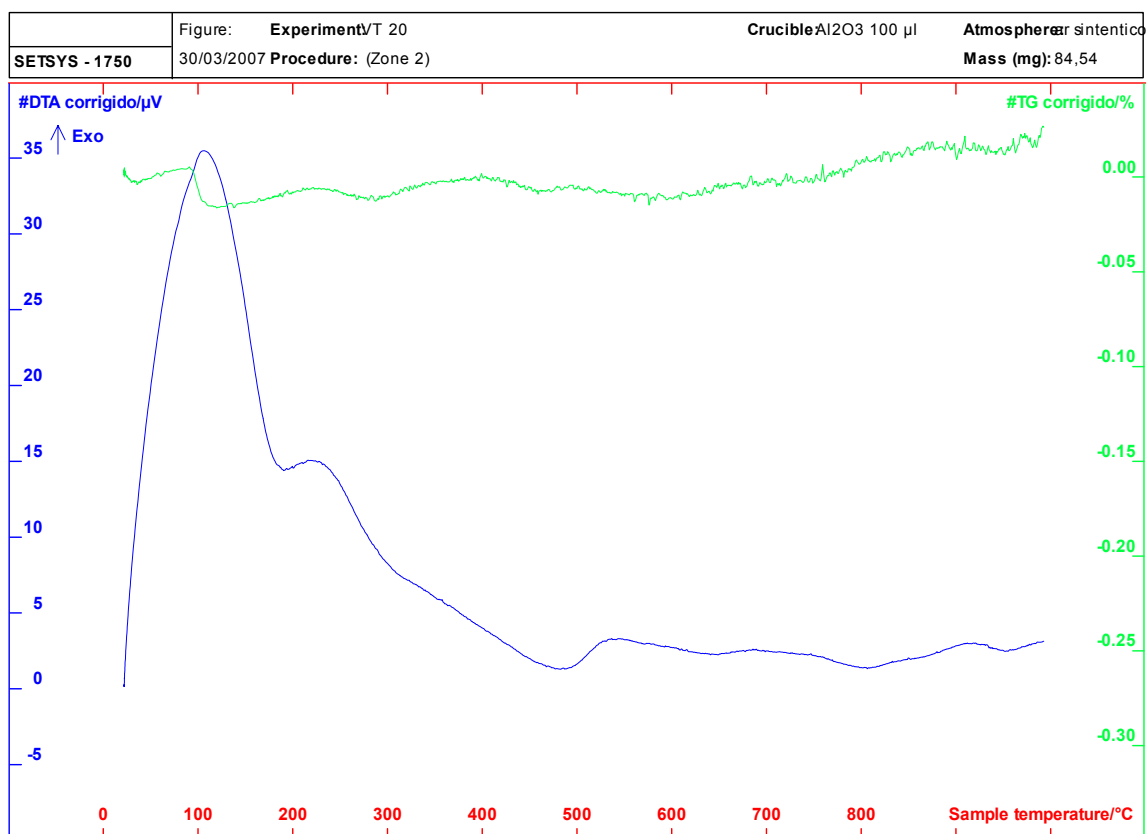


Fig. 5.5 Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra VT8

5.5 TRATAMENTO TÉRMICO - TESTES DE CRISTALIZAÇÃO CONTROLADA

Um dos fatores que influenciaram o direcionamento deste trabalho no sentido da obtenção de fritas cerâmicas foi justamente o comportamento dos materiais vítreos frente aos testes de cristalização controlada, através de tratamento térmico conforme descrito no item 4.5.

Os picos de cristalização não ficaram definidos nas análises térmicas realizadas dos materiais vítreos, sendo que a partir da temperatura de transição vítrea estimou-se que a temperatura de cristalização poderia estar na faixa compreendida entre 600°C e 700°C. Este foi o ponto de partida para o início dos testes.

No tratamento T1, a 700°C durante 30 minutos, as amostras fundiram, indicando assim que estes materiais poderiam ser usados como fritas cerâmicas para baixas temperaturas. No tratamento T2 (600°C /30 minutos), conforme mostra os difratogramas representados pelas figuras 5.6 e 5.7, não houve cristalização dos materiais. Na tentativa de aumentar a temperatura de cristalização, no tratamento T3 (650°C / 30 minutos) as amostras também fundiram. Na última tentativa, optou-se por variar o tempo de tratamento térmico, fixando-se a temperatura em 600°C. Novamente as amostras não apresentaram picos de cristalização, conforme apresentados nos difratogramas das figuras 5.8 e 5.9.

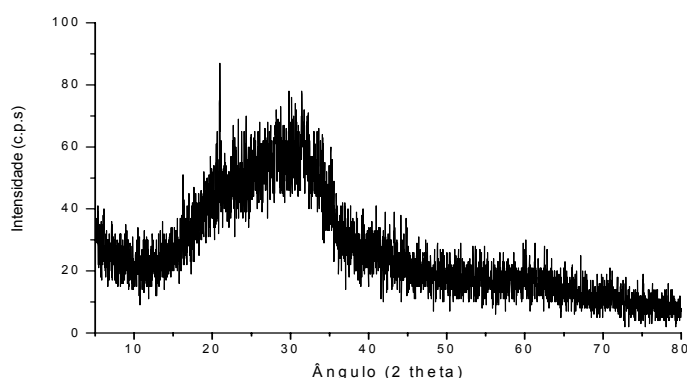


Figura 5.6 - Difratograma de raios X da amostra VTC7-2

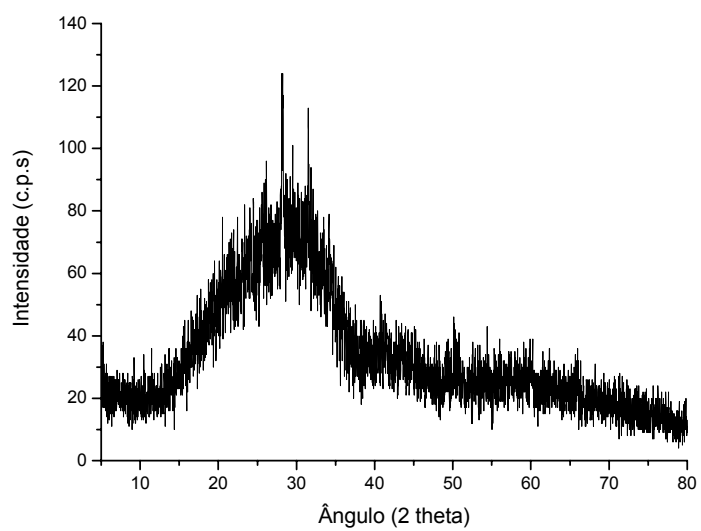


Figura 5.7 - Difratoograma de raios X da amostra VTC8-2

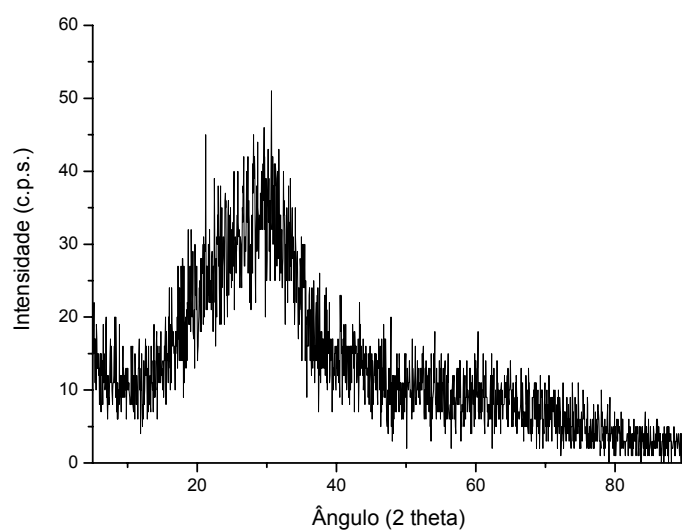


Figura 5.8 - Difratoograma de raios X da amostra VTC7-4

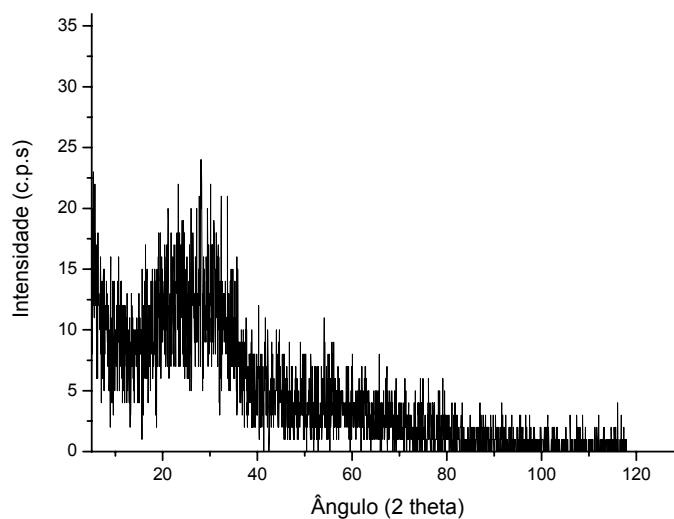


Figura 5.9 - Difratoograma de raios X da amostra VTC8-4

A partir desses resultados preliminares, constatou-se como melhor opção utilizar os materiais vítreos obtidos como fritas cerâmicas para baixas temperaturas, pois para a obtenção de vitrocerâmicos a partir destes é requerido um estudo mais aprofundado do processo de nucleação e cristalização dos mesmos.

VI - CONCLUSÕES

Como principais conclusões deste trabalho, destacam-se:

O resíduo refratário proveniente dos moldes de fundição constitui uma atraente fonte de SiO_2 e Al_2O_3 para a obtenção de materiais vítreos e fritas cerâmicas.

As fritas cerâmicas obtidas com a adição do resíduo refratário apresentaram características de baixa fusibilidade, recomendadas para o uso em esmaltes cerâmicos em processos de baixa temperatura de sinterização.

Apesar do percentual de agentes nucleantes constituintes do resíduo refratário, como por exemplo o TiO_2 e ZrO_2 , não foi possível a obtenção de materiais vitrocerâmicos através dos tratamentos térmicos realizados.

Os vidros derivados do resíduo refratário apresentaram temperaturas de fusão não ideal como se gostaria, no entanto para uma adequada viscosidade de envase foi necessária a adição de óxidos com boas características fundentes nas formulações, como por exemplo, o óxido de lítio.

O trabalho contribuiu para a obtenção de fritas cerâmicas com custo reduzido, agregando valor ao resíduo e valor comercial ao resíduo utilizado, contribuindo assim para o desenvolvimento sustentável, por meio da reciclagem de resíduos industriais.

VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APOSTILA Esmaltes Cerâmicos II. *Curso Superior de Tecnologia em Cerâmica*. SENAI/SC - Tijucas

APOSTILA SENAI/SC. Tijucas. Desenvolvimento de Produto Esmaltes Cerâmicos.

APOSTILA da Associação Brasileira de Cerâmica/SP. Curso de esmaltes, fritas, corantes e reagentes para cerâmica.

DONEDA, Cristina. *Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: relação entre viscosidade, microestrutura e resistência a abrasão*. Florianópolis, SC, Abr, 2000. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

ESTRELA, S.P. Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina. Florianópolis, SC, Jul, 1996. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina.

FELTZ, A. AMORPHUS. *Inorganic materials and glasses*. New York: VCH, 1993. 445 p.

GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. *The vitrous state: thermodynamic, structure, reology and crystallization*. Berlin: Springer, 1995. 468 p.

<http://www.espacoacademico.com.br>. Acesso em: fevereiro de 2007.

<http://www.ambientebrasil.com.br>. Acesso em: março de 2007.

<http://www.ahkbrasil.com/meioambiente>. Acesso em: março de 2007.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. *Manual of mineralogy*. 21 ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. 681 p.

KNIESS, C.T. *Obtenção de materiais vitro-cerâmicos a partir de cinzas pesadas de carvão mineral*. Florianópolis, SC, Fev, 2001. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

KREIDL, N. J.; UHLMANN, D. R. *Glass. Science and Technology: v.1: Glass-forming systems*. New York: Academic Press, 1983. 465 p.

MAGELLA, M. A. Desenvolvimento de materiais vítreos e vitro-cerâmicos a partir de escórias da produção de aços inoxidáveis. Florianópolis, SC, Jun, 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina.

McMILLAN, P. W. *Glass-ceramics*. 2. ed. New York: Academic Press, 1979. London.

MANFREDINI, T.; PELLACANI, C.G.; RINCON, J. M. *Glass ceramic material*:

Fundamentals and application. Moderna Muchi editore (Series of Science, Engineering and Technology), 1997, 250 p.

MAYNARD, D.C. *Ceramic glazes*. London: Bórax Holdings Limited, 1980.

MILARÉ, E; COSTA JR, P. J. *Direito penal ambiental*. Comentários a Lei nº 9605/98, 2002.

MINGARRO V.; CALLEJAS, P., RINCOM, J. M.: *Materiales vitrocerámicos*: El proceso vitrocerámico. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. v. 32, p. 157-167, 1993.

NAVARRO, J. M. F El Vidrio 2 ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1985. 667 p.

NEVES, E. *Obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos a partir de cinzas volantes de carvão mineral*. Florianópolis, SC, Ago, 1997. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina.

ROMERO, M.; RINCÓN, J.M. *Obtención y caracterización de vidrios obtenidos a partir de residuos industriales de goethita (FeOOH)*. Bol. Soc.Cerám. Vidrio v.36, p.39-34, 1997.

SCHABBACH, L. M. *Formulação de fritas cerâmicas utilizando delineamento de misturas*. Florianópolis, SC, Mar, 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia e ciência dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

SHEUNEMANN, R. *Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo fenton*. Florianópolis, SC, Fev, 2005. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

TOFFOLI, S. M. *Estudo de propriedades de vidro e vitro-cerâmico de um basalto do Estado de São Paulo*. São Paulo, S.P, 1991. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo.

STEFANOV, S.; BATSCHWAROV,S. *Ceramic glazes*. Widesbaden: Bauverlag, 1988.

STRNAD, Zdenk. *Glass-ceramic materials: glass science and technology*. New York. Elsevier Publishing Company, v.8, 1986. 286 p.

VARSHNEYA, A. K. *Fundamentals of inorganic glasses*. San Diego: Academic Press, 1994. 570 p.

VOGEL, W. *Chemistry of glass*. Ohio: The American Society. 1985. 325 p.

ZARZYCKI, J. *Les verres et l'état vitreux*. Paris: Mason, 1982. 385 p.